Über Indeno[2,1-c]pyrazole und strukturverwandte heterosubstituierte Benzofulvene

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Wolfgang Uhde
aus Braunschweig

Marburg/Lahn 1969

E. Symon · Foto-Druck · 355 Marburg/Lahn · Friedrichstr. 3

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534924_0062

Über Indeno[2,1-c]pyrazole und strukturverwandte heterosubstituierte Benzofulvene

INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von
Wolfgang Uhde
aus Braunschweig

Marburg/Lahn 1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 3.12. 1969
Tag der mündlichen Prüfung: 17.12. 1969
Berichterstatter: Prof. Dr. K. Hartke
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. H. Böhme

Meinen Eltern und meiner Frau
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von
Herrn Professor Dr. Dr.h.c. Horst Böhme geleiteten
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf
Anregung und unter Anleitung von
Herrn Professor Dr. Klaus Hartke.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Böhme
und Herrn Professor Hartke für die stets wohlwollende
Hilfe und großzügige Unterstützung sehr herzlich
danken.

Inhaltsverzeichnis Seite

Theoretischer Teil

1. Einleitung 1

2. Indeno[2,1-c]pyrazole 2
   2.1. 8H-Indeno[2,1-c]pyrazole 2
   2.2. 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze 9
   2.3. Deprotonierung der im Abschnitt 2.2. beschriebenen Pyrazoliumsalze zu Indeno-[2,1-c]pyrazolen 11
   2.4. Acylierung des 3-Methy-2-äthyl-1-phenyl-indeno[2,1-c]pyrazols 16

3. Darstellung einiger C-2 substituierter 3-Acetyl-indene 20
   3.1. 2-Alkoxy-3-acetyl-indene 20
   3.2. 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden 26
   3.3. 2-Amino-3-acetyl-indene 38

4. Heterosubstituierte Benzofulvene 43
   4.1. C-2 substituierte 1-(1-Alkoxyäthyliden)-indene 43
   4.2. 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on 47
   4.3. 2-Alkylmercapto-1-(1-alkylmercato-äthyliden)-indene 56
   4.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen über Isomerie und Tautomerie einiger heterosubstituierter Benzofulvene 59

5. Reaktionen des Diazomethans mit C-2 substituierten 3-Acetyl-indenen 71
   5.1. Umsetzung zu 1-Indenon-methylhydrazon-Derivaten 71
   5.2. Sekundärprodukte der Umsetzung von 2-Methoxy-3-acetyl-inden mit Diazomethan 80
   5.3. Methylierung von 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon 82

6. Zusammenfassung 88

Praktischer Teil

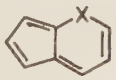
		Seite
1.	1-Acetyl-2-indanon (5)	93
2.	3-Methyl-1-methyl(oder phenyl)-8H-indeno-[2,1-c]pyrazol (6a, b)	94
3.	2-Indanon-phenylhydrazon (11)	96
4.	2-(N-Acetyl-N'-phenylhydrazino)-inden (13)	96
5.	2-Phenylhydrazino-3-acetyl-inden (14)	97
6.	3-Methyl-2-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (7b)	98
7.	Darstellung einiger 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze (15a bis e)	99
8.	Darstellung einiger Indeno[2,1-c]pyrazole (17a bis c)	101
9.	3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8-benzoyl-indeno-[2,1-c]pyrazol (20)	103
10.	2-Alkoxy-3-acetyl-indene (27a, b)	104
11.	1,5-Dimethyl-di(1'H)indeno[2,3-c;3,2-h]-2,6,9-trithiabicyclo[3,3,1]nona-3,7-dien (29α)	107
12.	Bis(2-acetyl-1-cyclopentenyl)-sulfid (32)	108
13.	1,3-Dimethyl-dicyclopentano[5,9;7,10]-2,4,6,8-tetrathiaadamantan (34α)	108
14.	2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35)	109
15.	3-Acetyl-inden (37)	110
16.	N-Substituierte 2-Amino-3-acetyl-indene (39a, b, 40)	111
17.	2-Alkoxy-1-(1-alkoxyäthyliden)-indene (45a, b)	113
18.	2-Äthylmercapto-1-(1-äthoxyäthyliden)-inden (46)	115
19.	2-Dimethylamino-1-(1-alkoxyäthyliden)-indene (47a, b)	116

		Seite
20.	4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49)	117
21.	N,N-Dimethylcarbamidsäure-[2-(3-acetyl-indenyl)]-ester (50)	118
22.	Kohlensäure-alkyl-[2-(3-acetyl-indenyl)]-ester (52a, b)	119
23.	2-Alkylmercapto-1-(1-alkylmercaptoäthyliden)-indene (55a, b)	120
24.	Spiro[1,3-dithiolan-2,2'-indan] (57)	122
25.	2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63)	123
26.	4-Methoxy-5-methylhydrazono-10-acetyl-indano-[1,2-c]Δ^2-pyrazolin (71)	124
27.	3-Acetyl-1,2-indandion-1-methylhydrazon (64)	125
28.	1-Methylhydrazono-3-acetyl-2-indanon-bis-phenylhydrazon (65)	126
29.	2-Methoxy-3-acetyl-indenon-p-chlorphenyl-hydrazon (68)	127
30.	2-Äthylmercapto-3-acetyl-indenon-methyl-hydrazon (69)	128
31.	2-Morpholino-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (70)	128
32.	2-Methoxy-3-methylazo-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (73)	129
33.	2-Methoxy-3-acetyl-indenon-dimethylhydrazon (72)	130

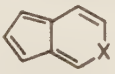
Theoretischer Teil

1. Einleitung

Auf dem Gebiet der Pseudoazulene[1] wurde erst in den letzten Jahren intensiv gearbeitet, obwohl schon 1922 ARMIT und ROBINSON[2] den ersten Vertrter dieser Gruppe synthetisierten. Die Pseudoazulene lassen sich von dem cyclisch konjugierten 10 π-Elektronensystem des Azulens ableiten, bei dem formal eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen im carbocyclischen Siebenring durch je ein Heteroatom X ersetzt sind, welches zwei π-Elektronen zur Ausbildung eines aromatischen Dezetts zur Verfügung stellen kann. Von der Gruppe 1 und 2 mit einem Heteroatom sind alle Vertreter mit X=NR, O und S beschrieben worden[2-7].



1



2

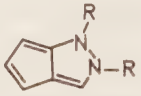
Dabei zeigte sich, daß die dargestellten Verbindungen in jeder Hinsicht dem Azulen ähneln.

Ersetzt man im Azulen zwei benachbarte C=C-Doppelbindungen durch je ein Heteroatom, so kommt man zu einer neuen Gruppe von Pseudoazulenen, die bislang noch nicht experi-

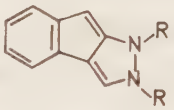
---

1) R.MAYER, Angew.Chem. 69, 481 (1957)
2) J.W. ARMIT und R. ROBINSON, J.chem.Soc.(London) 1922, 827
3) G.V. BOYD, J.chem.Soc.(London) 1958, 1978
4) J. HARLEY-MASON und C.R. HARRISON, J.chem.Soc.(London) 1963, 4872
5) C.B. REESE, J.Amer.chem.Soc. 84, 3979 (1962)
6) A.G. ANDERSON, W.F. HARRISON, R.G. ANDERSON und A.G. Osborne, J.Amer.chem.Soc. 81, 1255 (1962)
7) R. MAYER, J. FRANKE, V. HORAK, I. HANKER und R. ZAHRADDNIK, Tetrahedron Letters (London) 1961, 289

mentell untersucht wurden. Unser Interesse galt auf diesem Gebiet dem Cyclopentapyrazol 3 mit zwei Stickstoffen als Heteroatomen. Um die Stabilität der erwarteten Endprodukte zu erhöhen, entschieden wir uns, entsprechend der allgemeinen Struktur 4, für die Anellierung einer C=C-Doppelbindung im carbocyclischen Fünfring.



3



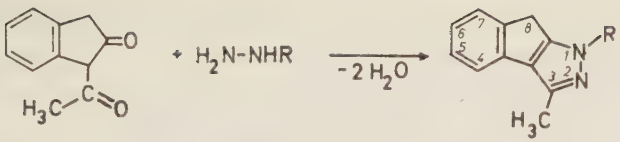
4

2. Indeno[2,1-c]pyrazole

2.1. 8H-Indeno[2,1-c]pyrazole

Die Umsetzung von ß-Dicarbonylverbindungen mit Hydrazin und seinen Derivaten ist eine vielfach und allgemein benutzte Methode zur Darstellung von Pyrazolen. Das nach einer von uns etwas geänderten Literaturvorschrift in größeren Mengen herstellbare 1-Acetyl-2-indanon (5)[8] setzt sich mit Methyl- und Phenylhydrazin zu 8H-Indeno[2,1-c]-pyrazolen um. In Ausbeuten von 90 bzw. 70% isoliert man jeweils nur eins der beiden möglichen isomeren Pyrazole, dem, wie später gezeigt wird, die Struktur 6 zukommt. Selbst im Rohprodukt läßt sich das andere Isomer (7) mit

8) T.M. HARRIS und C.R. HAUSER, J.org.Chemistry 29, 1393 (1964)

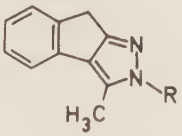


5

6a R=CH_3

b R=C_6H_5

Hilfe der Kernresonanzspektroskopie nicht nachweisen.



7a R=CH_3

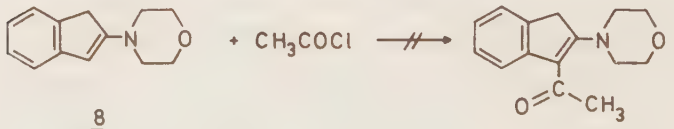
b R=C_6H_5

Von den in der Literatur beschriebenen, aus ß-Dicarbonylverbindungen hergestellten Pyrazolen wurden nur vereinzelt beide Isomere isoliert. Viele strukturelle und experimentelle Faktoren haben Einfluß auf die selektive Bildung nur eines beider Pyrazolisomere; aber bislang sind die Zusammenhänge noch sehr unklar. So ergibt sich die Schwierigkeit, den aus 1-Acetyl-2-indanon (5) synthetisierten Pyrazolen die richtige Struktur zuzuordnen, zumal dies mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie nicht möglich ist. Auch die in der Literatur beschriebenen Methoden zur Konstitutionsermittlung von Pyrazolen[9)]

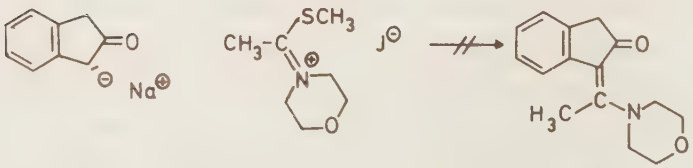
9a) R. FUSCO in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Herausg.: A. Weissberger, Bd. 22, S. 10ff, Interscience Publishers, New York-London-Sydney 1967
b) R. JAQUIER und G. MAURY, Bull.Soc.chim.France 1967, 306, 316
c) B. EISTERT und R. WESSENDORF, Chem.Ber. 94, 2590 (1961)

auf chemischem Wege lassen sich zum größten Teil nicht zur Lösung des Problems heranziehen.

Nach EISTERT[9c] sollte eine eindeutige Synthese des Pyrazols 6b bzw. 7b aus den Verbindungen 9 bzw. 10 möglich sein, in denen eine der beiden Carbonylfunktionen hinreichend "blockiert" ist, so daß zunächst nur die andere zum Hydrazon reagieren kann. Anschließend nimmt man unter Aufhebung der Blockierung den Ringschluß vor. Leider verlief der Versuch, das Acetyl-enamin 9 herzustellen, ohne Erfolg, da 8 nicht mit Acetylchlorid reagierte. Vermutlich sind hierfür sterische Faktoren verantwortlich (vgl. Abschnitt 3.3.), denn unter ähnlichen Bedingungen wurden verschiedene 2-Indanon-enamine mit vinylogen Säurechloriden zu Ketovinyl-enaminen umgesetzt[10]. Auch die Verbindung 10 konnte nicht synthetisiert werden, da 2-Indanon mit Natriumhydrid zum bekannten 1-(2-Indanyliden)-2-indanon[11] dimerisierte.



8 9



10

10) W. SCHROTH und G.W. FISCHER, Chem.Ber. 102, 577 (1969)
11) F. HEUSLER und H. SCHIEFFER, Ber.dtsch.chem.Ges. 32, 32 (1899)

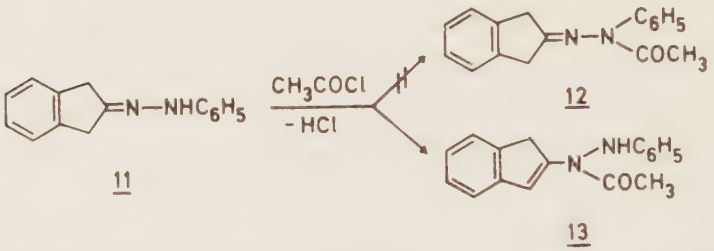
Deshalb wurde ein anderer Weg zur eindeutigen Darstellung des isomeren Pyrazols 7b versucht. Auf dem folgenden Reaktionsweg hofften wir zum 2-Indanon-N'-acetyl-phenylhydrazon 12 zu kommen und dies mit Phosphoroxychlorid entsprechend einer Vilsmeier-Reaktion zum Pyrazol 7b cyclisieren zu können. Als Ausgangsverbindung synthetisierte ich aus 2-Indanon und Phenylhydrazin das 2-Indanon-phenylhydrazon 11. Die Struktur dieser sehr unbeständigen Verbindung wird durch ihre spektroskopischen Daten gesichert. Die ν_{NH}-Absorption erscheint im IR (in Methylenchlorid) bei 2,98 μ (3360 cm^{-1}). Das NMR-Spektrum, das neben dem Aromatenmultiplett ein breites Singulett bei δ=6,70 ppm (-NH-) und je ein Triplett[12] (J≈2 Hz) bei 3,75 und 3,38 ppm für die Protonen der beiden Methylengruppen zeigt, schließt die ebenfalls denkbare Struktur eines 2-Phenylhydrazino-indens aus.

2-Indanon-phenylhydrazon (11) wurde in Äther mit Acetylchlorid und Triäthylamin als Hilfbase umgesetzt. Die bei dieser Reaktion zu 40% erhaltenen farblosen Kristallnadeln zeigen im IR-Spektrum neben einer Carbonylbande bei 6,03 μ (1658 cm^{-1}) eine ν_{NH}-Schwingung bei 3,11 μ (3215 cm^{-1}), so daß nicht 12 sondern das isomere 2-(N-Acetyl-N'-phenylhydrazino)-inden (13) entstanden sein dürfte. Die für 13 formulierte Struktur eines Indenderivates wird auch durch das NMR-Spektrum bestätigt, das neben dem Aromatenmultiplett und dem Methylsignal weitere Resonanzsig-

---

12) Vgl. hierzu J.T. GERING, Tetrahedron Letters (London) 1967, 4625

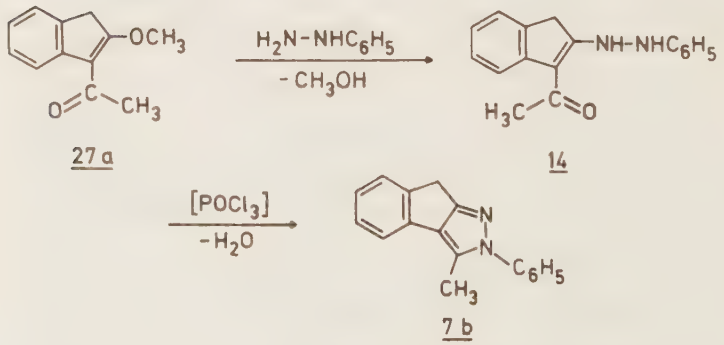
nale bei δ=6,23 ppm (-NH-, verschwindet nach dem Deuterieren), 6,40 ppm (=CH-) und 3,95 ppm ($-CH_2-$) zeigt. Das diskutierte NMR-Spektrum dürfte auch das Vorliegen eines



11 12 13

Tautomers der Verbindung 12 mit Indenstruktur ausschließen, da in dieser Verbindung die Lage der Protonensignale dem 2-Morpholino-inden (8) ähneln sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn für 8 findet man das =CH-Signal bei 5,33 ppm und das Methylensignal bei 3,33 ppm. Damit war auch dieser Versuch zur Synthese des Pyrazols 7b erfolglos.

Ausgehend von 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a), dessen



27a 14 7b

Darstellung im Abschnitt 3.1. beschrieben wird, ließ sich schließlich ein Strukturbeweis für das Pyrazol 6b führen. 7a setzt sich mit Phenylhydrazin in Äthanol trotz einstündigen Erhitzens am Rückfluß nur zu dem Hydrazon 14 um, wie an den beiden ν_{NH}-Banden im IR-Spektrum bei 3,08 μ (3250 cm^{-1}) und 3,16 μ (3165 cm^{-1}) und der Elementaranalyse zu ersehen ist. Dieses läßt sich mit Phosphoroxy-

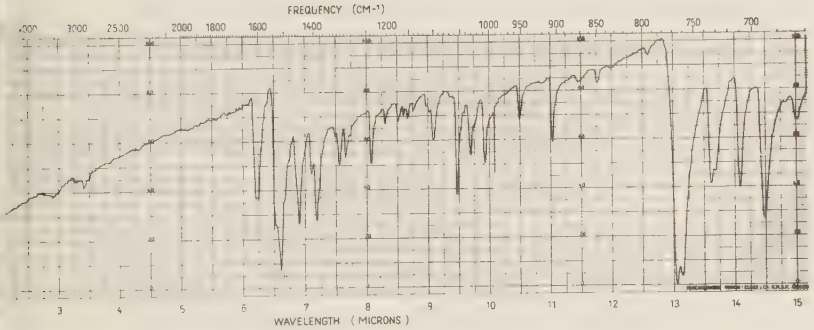


Abb. 1a : IR-Spektrum (KBr) von 3-Methyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6b)

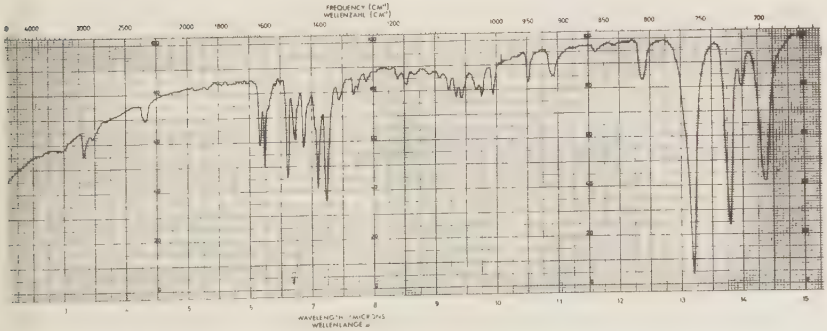


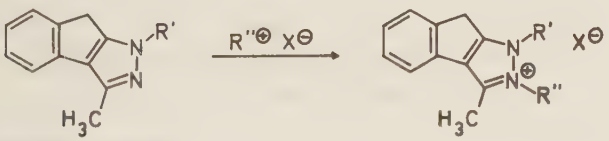
Abb. 1b : IR-Spektrum (KBr) von 3-Methyl-2-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (7b)

chlorid zum Pyrazol 7b cyclisieren. Die erhaltene Verbindung ist nicht mit dem aus dem ß-Diketon 5 und Phenylhydrazin synthetisierten Pyrazol identisch, so daß letzteres die Struktur 6b haben muß. Die Lage der Signale im NMR-Spektrum der beiden Pyrazole ist nur geringfügig anders; jedoch zeigen die Isomere ein deutlich verschiedenes IR-Spektrum (Abb. 1).

Um auch die Struktur des entsprechenden Pyrazols 6a aus der Umsetzung des ß-Diketons 5 mit Methylhydrazin nachzuweisen, wurde eine größere Zahl von Versuchen durchgeführt. Auf diese soll jedoch nicht näher eingegangen werden, da alle in Bezug auf eine Strukturzuordnung erfolglos waren. Da die Stellung der Methylgruppe in 6a für die Synthese des 1,2,3-Trimethyl-indeno[2,1-c]pyrazols (17a) von nur untergeordneter Bedeutung ist, wurde auf weitere Versuche verzichtet. Jedoch sollte Methylhydrazin in Analogie zum Phenylhydrazin den Enoläther 27a mit dem basischeren Stickstoff, d.h. mit der H_3CNH-Gruppe, angreifen. Diese Umsetzung von 27a wie auch die des analogen Thioenoläthers 35 mit Methylhydrazin führt, ohne daß ein ringoffenes Zwischenprodukt isoliert werden kann, zu demselben Pyrazol wie die Reaktion mit 1-Acetyl-2-indanon (5), so daß dieses vermutlich die Struktur 6a hat.

4.2. 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze

Auf Grund der geringen Basizität der N-Alkyl- und besonders der N-Aryl-pyrazole ist eine Alkylierung der Verbindungen 6 zu den Pyrazoliumsalzen 15 nur mit starken Alkylierungsmitteln oder langen Reaktionszeiten zu erreichen. Setzt man das Pyrazol 6a mit Triäthyloxonium--fluoroborat in Methylenchlorid um, so kann man das auskristallisierte Salz 15a schon nach vier Stunden in sehr guter Ausbeute isolieren, während das phenylsubstituierte Pyrazol 6b eine Reaktionszeit von 24 Stunden erfordert, um in etwa gleicher Ausbeute das Pyrazoliumsalz 15b zu bilden.



6 15

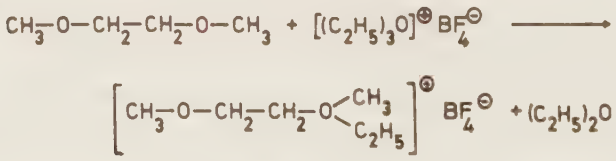
Wie Tabelle 1 zeigt, sind weit längere Reaktionszeiten nötig, um die Salze 15d und 15e aus den entsprechenden Pyrazolen mit Methyljodid herzustellen. Führt man jedoch die Alkylierung mit Triäthyloxonium-fluoroborat in Dimethoxyäthan durch, so erfolgt überraschenderweise eine Methylierung, und man erhält das Pyrazoliumsalz 15c schon nach sechs Stunden in sehr guter Ausbeute ohne Verunreinigung durch das Äthylderivat. Bei der Durchführung der Reaktion rührt man das Oxoniumsalz zunächst einige Minuten in einem großen Überschuß an Dimethoxyäthan, wobei ersteres in

Nr.	R'	R''	X^-	Alkylierungsmittel	Reaktions-bedingungen	Aus-beute
15a	CH_3	C_2H_5	BF_4^-	$(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$	4 Std./20°C	90%
b	C_6H_5	C_2H_5	BF_4^-	$(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$	24Std./20°C	75%
c	C_6H_5	CH_3	BF_4^-	$(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$/DMÄ$^+$	6 Std./20°C	92%
d	CH_3	CH_3	J^-	CH_3J	3 Tage/30°C	92%
e	C_6H_5	CH_3	J^-	CH_3J	3Wochen/40°C	75%

+ Dimethoxyäthan als Lösungsmittel

Tabelle 1 : 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze (15)

Lösung geht und sich ein farbloses Öl abscheidet; anschließend gibt man das Pyrazol hinzu. Der Reaktionsablauf ist vermutlich so zu deuten, daß Triäthyloxonium-fluoroborat das Lösungsmittel Dimethoxyäthan zu dem Oxoniumsalz 16 alkyliert, welches nun seinerseits ein starkes Methylierunsmittel darstellt.

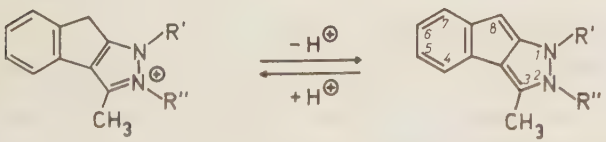


16

Wie groß die Anwendbarkeit dieser vermutlich neuen Methylierungsmethode ist, wurde nicht weiter untersucht.

2.3. Deprotonierung der im Abschnitt 2.2. beschriebenen Pyrazoliumsalze zu Indeno[2,1-c]pyrazolen.

Die 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze 15 sind vollkommen beständige Verbindungen, aus denen erst durch starke Basen ein Proton abgespalten werden kann. Gibt man zu einer Lösung der Salze in heißem Wasser Kalilauge, so scheiden sich die orangefarbenen Indeno[2,1-c]pyrazole ab. Während bei den N-Phenyl-pyrazoliumsalzen 15b und 15c eine Konzentration von 5% Kaliumhydroxid zur Deprotonierung ausreicht, erfordert die quantitative Freisetzung des 1,2,3-Trimethyl-indeno[2,1-c]pyrazols (17a) aus dem entsprechenden Salz eine bedeutend höhere Laugenkonzentration. Aus dem Salz 15a ließ sich ebenfalls das Indeno[2,1-c]pyrazol herstellen, jedoch wurde nur ein öliges Produkt isoliert, das nicht gereinigt werden konnte.



15

17 a: R' = R'' = CH_3

b: R' = C_6H_5 R'' = CH_3

c: R' = C_6H_5 R'' = C_2H_5

17a als einfachster Vertreter dieser Substanzgruppe ist sehr unbeständig; bereits die Einführung eines Phenylrestes erhöht die Stabilität der Verbindungen 17b und 17c beträchtlich. So läßt sich das 1,2,3-Trimethyl-indeno-

[2,1-c]pyrazol (17a) bei Raumtemperatur nur wenige Tage unzersetzt aufbewahren, während 17b und 17c erst nach einer Woche eine beginnende Zersetzung (grüne, später in blau übergehende Verfärbung der Kristalle) zeigen. In halogenierten Kohlenwasserstoffen und Äthern gelöst, zersetzen sich, vermutlich auf Grund der enthaltenen Peroxide, besonders 17a und 17c sehr schnell unter Rotfärbung, während Benzol- oder Cyclohexanlösungen recht stabil sind.

Im IR-Spektrum der Indeno[2,1-c]pyrazole erscheint für 17b bei 6,15 μ (1626 cm^{-1}) und für 17c bei 6,07 μ (1647 cm^{-1}) eine intensive Absorptionsbande. Damit zeigen diese Verbindungen eine Ähnlichkeit mit den Benzofulvenen, für die eine starke Absorption in dem Bereich um 6,13 μ (1630 cm^{-1}) als typisch angesehen wird[13].

Die Indeno[2,1-c]pyrazole sind wie die anderen heterocyclischen Analogen des Azulens farbig. So findet man für die orangegelben Verbindungen in Cyclohexan die längstwellige UV-Absorption bei etwa 435 mμ (Abb.2).

Die negative Solvatochromie (hypsochrome Verschiebung des längstwelligen Maximums um ca. 10 mμ beim Wechsel des Lösungsmittels von Cyclohexan zu Acetonitril) der Verbindungen 17b und 17c deutet darauf hin, daß der Grundzustand zum Teil durch die polare Grenzform 17B bestimmt wird. Hierfür spricht auch unsere Beobachtung, daß die chemische Verschiebung der Protonen in den Indeno[2,1-c]-pyrazolen stark vom Lösungsmittel abhängig ist (Tabelle 2).

---

13) J.C. WOOD, R.M. ELOFSON und D.M. SAUNDERS, Analytic. Chem. 30, 1339 (1958)

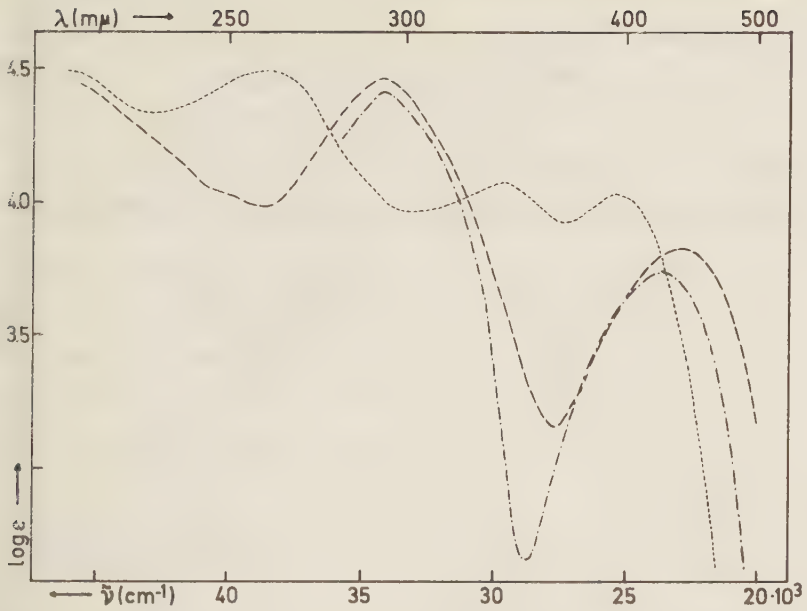


Abb. 2 : UV-Spektren der Indeno[2,1-c]pyrazole 17a (in Benzol)—·—·—·—, 17c (in Cyclohexan)— — — —und 19 (in Chloroform)---------.

Registriert man das NMR-Spektrum in Hexadeuterobenzol, so findet man für die Protonensignale der Substituenten am Pyrazolring eine starke Verschiebung zu höheren Feldern gegenüber dem Spektrum in Deuterochloroform. Als π-Elektronendonator legt sich Benzol über das positive Zentrum des Moleküls und bewirkt auf Grund seines Anisotropieeffektes eine stärkere Abschirmung der Pyrazolsubstituenten. Demgegenüber wird das Fulvenproton H-8 erwartungsgemäß zu tieferen Feldern verschoben. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen in d_3-Acetonitril und Deutero-

chloroform dürfte dagegen auf die unterschiedliche Polarität der beiden Lösungsmittel zurückzuführen sein. In dem polareren Acetonitril wird der Anteil der dipolaren Grenzform 17B am Grundzustand verstärkt sein, was eine Verschiebung des H-8-Signals zu höheren Feldern und der Signale der Pyrazolsubstituenten zu tieferen Feldern zur Folge hat.

A 17 B

Nr.	Lösungsmittel	R' und R"	$\equiv\dot{C}-CH_3$	H-8
17a	C_6D_6	2,31 und 2,63 ($R'=R''=CH_3$)	1,75	5,58
b	$CDCl_3$	3,20	2,57	5,70
	C_6D_6	2,59 ($R''=CH_3$)	1,90	5,90
c	CD_3CN	3,79 (q)+, 0,85 (t)	2,61	5,63
	$CDCl_3$	3,60 (q) , 0,75 (t)	2,42	5,69
	C_6D_6	3,07 (q) , 0,37 (t) ($R''=C_2H_5$)	1,90	5,88

+ q= Quadruplett, t= Triplett

Tabelle 2 : NMR-Spektren der Indeno[2,1-c]pyrazole 17
Angaben in ppm, bezogen auf die δ-Skala
(TMS als interner Standard)

Die polare Struktur der Indeno[2,1-c]pyrazole macht es verständlich, daß diese Verbindungen in 8-Position auf Grund der großen Elektronendichte an diesem Kohlenstoffatom leicht protoniert werden. Gibt man zu einer Lösung von 17c in Benzol ätherische Fluoroborsäure, so fällt ein farbloses Pulver aus, das mit dem Pyrazoliumsalz 15b identisch ist. Damit ist bewiesen, daß die Protonierung erwartungsgemäß am C-8 erfolgt.

Von den synthetisierten Indeno[2,1-c]pyrazolen ist besonders 17a eine sehr starke Base, die sich unter Bildung des Pyrazolium-hydroxids (18) leicht in Wasser löst.

17a 18

Sogar in 20-proz. Kalilauge liegt das Gleichgewicht noch weitgehend auf der Seite der protonierten Form 18. Erst durch eine noch höhere Basenkonzentration wird 17a ausgefällt. Aus der Titrationskurve, die durch potentiometrische Bestimmung ermittelt wurde, ergibt sich, daß $pK_b < 1$ sein muß. Damit handelt es sich um eine so starke Base, daß weder durch potentiometrische Titration, durch Leitfähigkeitsmessung noch auf spektralphotometrischem Wege[14]

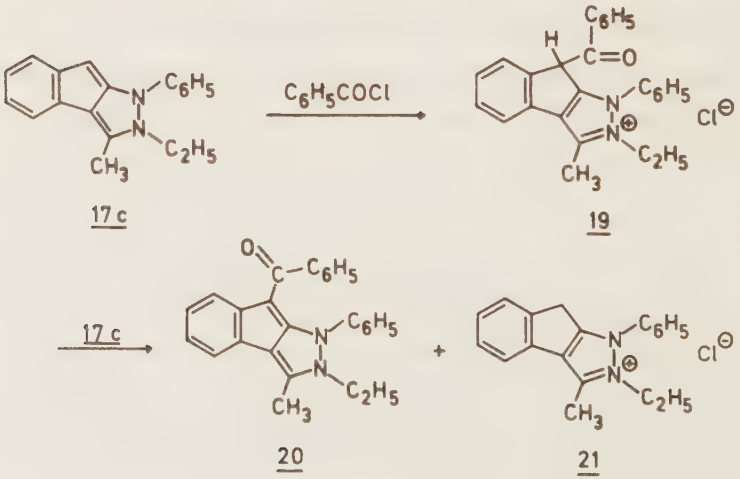
14) Angaben zu diesen Bestimmungen a) in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. III/2 von E. ASMUS, S.8, E. ABRAHAMCZIK, S.167 und M. PESTEMER und D. BRÜCK, S.757, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955
b) L.D. QUIN, J.G. BRYSON, C.G. MORELAND, J.Amer.chem. Soc. 91, 3312 (1969)

eine genaue Bestimmung der Dissoziationskonstante möglich ist. Durch Phenylsubstitution wird die Basizität der Indeno[2,1-c]pyrazole erheblich abgeschwächt, so daß 17b nicht in Wasser, wohl aber in 0,02n Salzsäure löslich ist.

Das Bestreben der Indeno[2,1-c]pyrazole, durch Addition eines Protons aus dem aromatischen 10 π-Elektronensystem in das Pyrazoliumsalz überzugehen, zeigt, daß diese Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten nicht als Aromaten aufzufassen sind.

2.4. Acylierung des 3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-indeno-[2,1-c]pyrazols

Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, daß die Indeno-[2,1-c]pyrazole 17 am C-8 leicht protoniert werden; auch andere elektrophile Reagenzien sollten hier angreifen können. Erwartungsgemäß liefert die Umsetzung des Indeno -



[2,1-c] pyrazols 17c mit Benzoylchlorid in guter Ausbeute das Derivat 20.

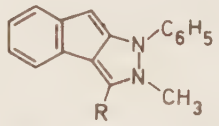
Tropft man zu einer Lösung von 17c in Benzol die Hälfte der äquivalenten Menge an Benzoylchlorid, so lassen sich nach zwei Stunden etwa 50% des Salzes 21 absaugen. Aus dem Filtrat isoliert man in 40-proz. Ausbeute das Benzoylderivat 20. Der Reaktionsablauf ist vermutlich so zu deuten, daß sich zuerst das Salz 19 bildet, welches von der Base 17c unter Bildung von 20 deprotoniert wird, während die Ausgangsverbindung in das Salz 21 übergeht. So ist es naheliegend, durch Verwendung einer Hilfsbase die Ausbeute zu verbessern. Die Basizität des verwendeten Äthyl-diisopropylamins reicht jedoch nicht aus, um mit der offensichtlich stärkeren Base 17c zu konkurrieren, so daß kein besseres Resultat erzielt werden kann. Dieses Ergebnis überrascht nicht, da selbst mit einem Überschuß dieses Amins eine quantitative Deprotonierung des Pyrazoliumsalzes 15b nicht möglich ist.

Das vollkommen beständige Benzoylderivat 20 hat nur eine hellgelbe Farbe (UV-Spektrum: Abb.2) und löst sich im Gegensatz zu den Verbindungen 17 sehr schlecht in un-

A 20 B

polaren Lösungsmitteln. Das IR-Spektrum zeigt im Carbonylbereich außer einer schwachen Bande bei 6,17 μ (1621 cm^{-1}) keine Absorption vor 6,49 μ (1540 cm^{-1}). Demnach dürfte, wie auch 1-Formylazulene[15] und andere formylierte Pseudoazulene[16], die dipolare Grenzform 20B am Grundzustand entscheidenden Anteil haben.

Zu diesem Zeitpunkt unserer Untersuchungen berichteten BOYD und HEWSON[17] über einige Indeno[2,1-c]pyrazole (22), die auf dem Wege der 1,3-dipolaren Addition von Nitriliminen an 2-Indanon-enaminen gewonnen wurden.



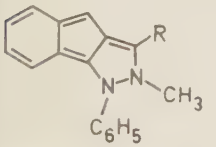
22 $R=C_6H_5$, $COOC_2H_5$

Die von dieser Arbeitsgruppe synthetisierten Verbindungen unterscheiden sich von den zuvor beschriebenen Indeno[2,1-c]pyrazolen (17) in der Weise, daß sie alle einen Phenyl- oder Äthoxycarbonylrest in 3- und einen Phenylrest in 1-Stellung tragen. Diese Substitution führt zu einer höheren Stabilität und zu einer geringeren Basizität der Substanzen. Außerdem beschreiben BOYD und Mit-

---

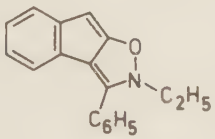
15) D.H. REID, W.H. STAFFORD und W.L. STAFFORD, J.chem. Soc.(London) 1958, 1118
D.H. REID und E.C. KIRBY, J.chem.Soc.(London)1961, 163
16) G.V. BOYD und F.W. CLARK, J.chem.Soc.(C)(London) 1966, 859
W. TREIBS, W. SCHROTH, H. LICHTMANN und G. FISCHER, Liebigs Ann.Chem. 642, 97 (1961)
W. TREIBS und W. SCHROTH, Liebigs Ann. Chem. 642, 82 (1961)
17) G.V. BOYD und D. HEWSON, J.chem.Soc. (C) (London) 1968, 2959

rbeiter eine Reihe weiterer Reaktionen mit elektrophilen eagenzien. Während die Acetylierung erfolglos war, ge- ang ihnen die Azokupplung, die Formylierung, die Umset- zung mit Tropylium-fluoroborat und die Kondensation mit -Dimethylamino-benzaldehyd. Es soll noch erwähnt werden, daß die Autoren die Darstellung des o-chinoiden Indeno- 1,2-c]pyrazols 23 und des Indeno[1,2-d]isoxazols 24 ver- suchten, die sich jedoch als so instabil erwiesen, daß sie nicht isoliert werden konnten. Interessanterweise ist das ähnlich gebaute 10 π-Elektronensystem 25[18] im Vergleich zu 23 und 24 bedeutend stabiler.

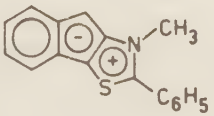


R=C_6H_5, $COOC_2H_5$

23



24



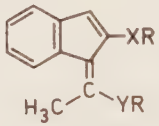
25

Die genannten Untersuchungen von BOYD und HEWSON über die Indeno[2,1-c]pyrazole veranlaßten uns, mit den Autoren in Verbindung zu treten. Aus Prioritätsgründen überließen wir ihnen die weitere Bearbeitung dieses Gebietes, während wir uns intensiver der in den Indeno[2,1-c]pyrazolen vor- gegebenen Fulvenstruktur zuwandten. Im folgenden werden daher Verbindungen untersucht, die eine ähnliche Benzo- fulven- aber keine Pseudoazulenstruktur haben. Diese Sub- stanzen der allgemeinen Struktur 26 lassen sich formal

---

18) G.V. BOYD, Tetrahedron Letters (London) 1965, 1421

vom Indeno[2,1-c]pyrazol ableiten, bei dem der heterocyclische Fünfring zwischen den beiden Stickstoffatomen "aufgeschnitten" ist.



(X,Y = O,N,S)

26

3. Darstellung einiger C-2 substituierter 3-Acetyl-indene

Für die im Abschnitt 4.1. behandelte Synthese der Benzofulvene war es notwendig, verschiedene in 2-Stellung substituierte 3-Acetyl-indene herzustellen, von denen in der Literatur keinerlei Beispiele beschrieben sind.

3.1. 2-Alkoxy-3-acetyl-indene

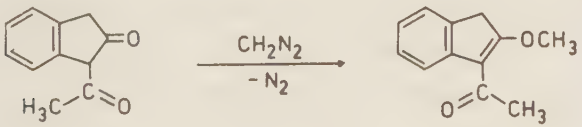
Die ß-Dicarbonylverbindung 1-Acetyl-2-indanon (5) liegt auf Grund ihrer günstigen Struktur in Lösung (Chloroform) vollkommen in der Enolform vor, was sich durch die Kernresonanzspektroskopie gut zeigen läßt. Man findet im Spektrum dieser Substanz neben dem Aromatenmultiplett bei etwa δ=7,2 ppm je ein Singulett bei 2,30 ppm ($-CH_3$), 3,38 ppm ($-CH_2-$) und stark verbreitert bei 14,18 ppm das Signal des Hydroxylprotons. Da dieses zwischen den beiden Sauerstoffatomen schnell hin- und herwechseln kann[19], wobei

19) H. SUHR, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie, S. 302, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1965

sich eine Enolform in die andere umwandelt, ist die Aus-
age erschwert, welches der beiden Enole bevorzugt in der
ösung vorliegt.

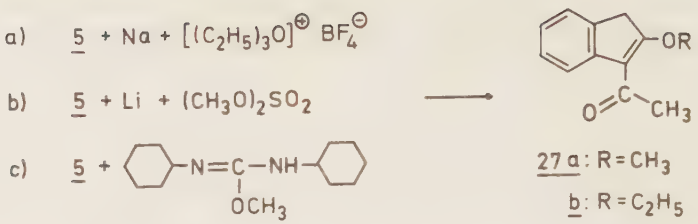
Die Umsetzung von 5 mit Diazomethan sollte leicht den
ntsprechenden Enoläther liefern. Jedoch wurde erst nach
iner Reihe von Versuchen eine Methode gefunden, die ge-
ünschte Verbindung in einigermaßen befriedigender Aus-
eute zu isolieren. Die Gründe für diese unerwartete Schwie-
rigkeit sollen im Abschnitt 5.1. erörtert werden.

Es hat sich gezeigt, daß es am günstigsten ist, wenn
man 1-Acetyl-2-indanon (5) unter Rühren bei 0°C mit einer
ätherischen Diazomethanlösung (etwa 1,4 Mol) übergießt
und nach einer Stunde das kristallin ausgefallene 2-Meth-
oxy-3-acetyl-inden (27a) (ca. 40% Ausbeute) absaugt, dessen
Struktur später bewiesen wird.



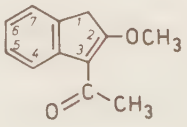
5 27a

Versuche, den Enoläther auf den Wegen a bis c in höhe-
ren Ausbeuten herzustellen, führten nicht zu besseren Er-
gebnissen. Nach Weg a wurden mit Triäthyloxonium-fluoro-
borat etwa 25% Enoläther 27b erhalten. Durch Vergleich der
UV-Spektren, die praktisch deckungsgleich sind, dürfte
dieser dieselbe Struktur wie 27a haben. Die Methylierungen
mit Dimethylsulfat (Weg b) und O-Methyl-N,N'-dicyclohexyl-

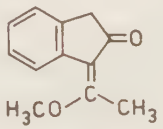


isoharnstoff[20] (Weg c) führten nur in geringer Ausbeute zum Enoläther, der sich jeweils durch den Mischschmelzpunkt und das IR-Spektrum als identisch mit 27a erwies. Die schlechten Ausbeuten nach den letzten beiden Methoden dürften auf die zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit zurückzuführen sein, die zu hohe Temperaturen und zu lange Reaktionszeiten erfordert, so daß weitgehend Zersetzungsprodukte entstanden.

Bei der Reaktion des 1-Acetyl-2-indanons (5) mit Diazomethan können theoretisch die beiden isomeren Enoläther 27a und 28a entstehen. Durch die Kernresonanzspektroskopie läßt sich zeigen, daß das isolierte Produkt nur aus einem Isomer besteht, dem, wie später noch bewiesen wird, die



27a



28a

Struktur 27a zukommt. Für diese findet man im NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) je ein Singulett bei δ=2,33 ppm (CH_3CO-), bei

20) E. SCHMIDT und F. MOOSMÜLLER, Liebigs Ann.Chem. 597, 235 (1955); E. VOWINKEL, Chem.Ber. 95, 2997 (1962)

',20 ppm (-CH_2-) und bei 3,81 ppm (-OCH_3). Die Aromaten-protonen H-5 bis H-7 geben bei 6,9 - 7,4 ppm ein breites ultiplett, während das H-4-Proton bei 8,13 ppm als ein in sich aufgespaltenes Dublett erscheint.

Das NMR-Spektrum gibt keinen Aufschluß, ob 27a oder 28a bei der Umsetzung des 1-Acetyl-2-indanons (5) mit Diazomethan gebildet wird. Ein Strukturbeweis ist jedoch mit Hilfe des Massenspektrums (Abb.3) möglich. Das Auftreten von Bruchstücken der Massenzahl 146 bzw. 145 weist auf die Eliminierung von Keten bzw. einem Methylradikal und Kohlenmonoxid aus dem Enoläther hin und kann nur mit Struktur 27a erkärt werden, so daß die Struktur 28a ausscheidet. Der Abbau dürfte weitgehend nach dem in Abb.4 wiedergegebenen Schema verlaufen[21].

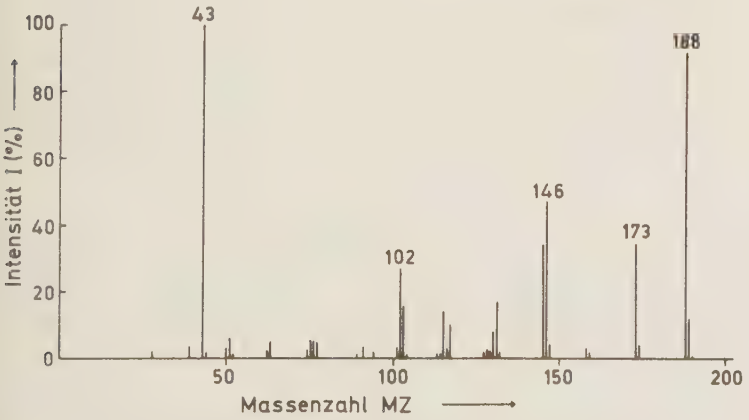


Abb. 3 : Massenspektrum von 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a)

21) Vgl. "Massenspektrometrie", Herausg. H. Kienitz, S. 462, Verlag Chemie, Weinheim 1968

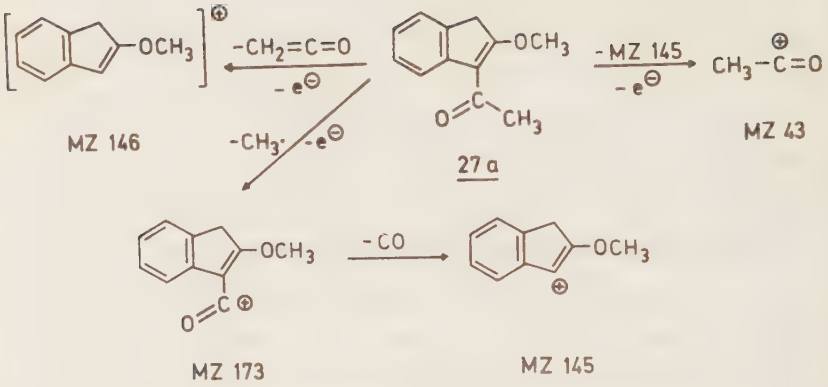


Abb. 4 : Vermutlicher Abbauweg des 2-Methoxy-3-acetyl-indens (27a) im Massenspektrum

Der Zerfall des Enoläther-Kations verläuft vermutlich auf drei Hauptwegen. Die Abspaltung eines 2-Methoxy-inden-Radikals (MZ 145) führt zu dem stabilen Acylkation (Basisspitze, MZ 43). Daneben erfogt die Abspaltung von Keten aus dem Molekülion und liefert ein Bruchstück mit MZ 146. Auf einem dritten Weg kommt es zur Abspaltung eines Methylradikals, dem der Verlust des Neutralteilchens Kohlenmonoxid folgt und zu MZ 145 führt. Gestützt wird dieser postulierte Abbauweg durch das Massenspektrum des später beschriebenen 3-Acetyl-indens (37). Aus den Peaks bei Mz 158 (rel. Intensität 97%), MZ 143 (4%), MZ 116 (31%), MZ 115 (90%) und MZ 43 (100%) läßt sich ganz analog zum Enoläther 27a der Abbau deuten (Abb.5).

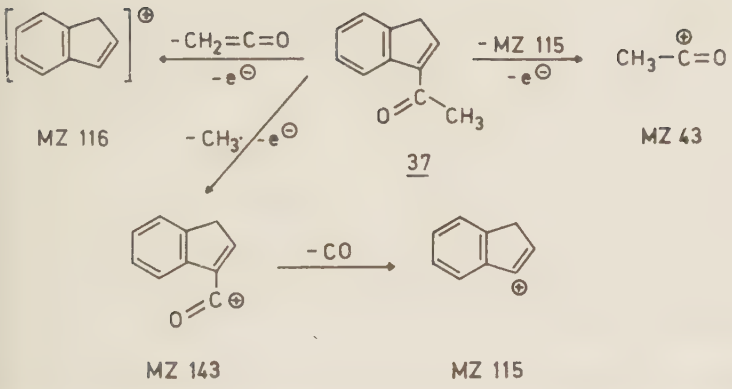
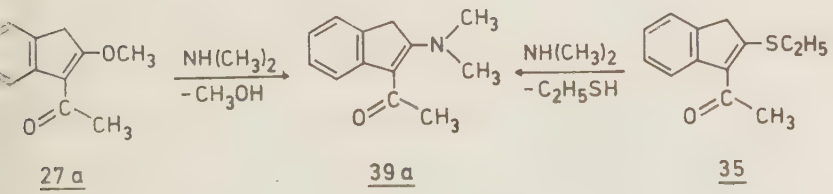


Abb. 5 : Vermutlicher Abbauweg des 3-Acetyl-indens (37) im Massenspektrum.

Die Struktur des Enoläthers 27a läßt sich auch auf chemischem Wege beweisen. Mit Dimethylamin bildet dieser dasselbe Enamin 39a wie die Umsetzung des Thioenoläthers 35, dessen Struktur sich durch Entschwefeln mit Raney-Nickel beweisen läßt (siehe Abschnitt 3.2.).



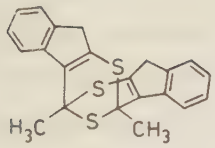
3.2. 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden

Als Ausgangsstoff für das Benzofulven 46 versuchten wir, den zu 27 analogen Thioenoläther herzustellen. Angeregt von neueren Veröffentlichungen über Thioderivate von ß-Diketonen[22] erschien uns der Weg ausgehend von 1-Acetyl-2-indanon (5) über das Monothioderivat mit anschliessender Methylierung zum Thioenoläther erfolgversprechend. Nach dem Verfahren von REYES und SILVERSTEIN[22c], die auf diese Weise Äthyl-thiobenzoyl-aceton herstellten, wurde 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Schwefel- und Chlorwasserstoff umgesetzt. Dabei wurde in über 60-proz. Ausbeute ein farbloses, kristallines Produkt erhalten, das jedoch nicht der gewünschten Verbindung entsprach. Aus dem Massenspektrum ergibt sich ein Molekulargewicht von 378, so daß sich aus den Analysenwerten eine Summenformel von $C_{22}H_{18}S_3$ errechnet. Damit kann es sich nicht um ein Tetrathiaadamantanderivat handeln, von denen eine größere Zahl aus ß-Dicarbonylverbindungen mit Schwefel- und Chlorwasserstoff synthetisiert wurden[23]. Jedoch lassen sich analog dazu die Strukturen 29α bzw. die der Isomere 29β und 29γ formulieren, die sich formal vom Tetrathiaadamantan ableiten, wenn

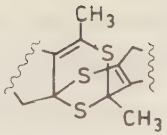
---

22a) S.H.H. CHASTON und S.E. LIVINGSTONE, Proc.chem.Soc. (London), 1964, 111
b) S.E. LIVINGSTONE und T.N. LOCKEYER, C.A. 64, 10735b (1966)
c) Z. REYES und R.M. SILVERSTEIN, J.Amer.chem.Soc. 80, 6372 (1958)

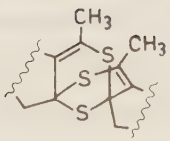
23) D.S. BRESLOW und H. SKOLNIK in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", Herausg.: A. Weissberger, Bd. 21, S. 1036, Interscience Publishers, New York-London-Sydney (1966)



29α



β



γ

man aus dieser Verbindung ein Molekül Schefelwasserstoff entfernt. Die Struktur wird durch das NMR- und das Massenspektrum bestätigt. So findet man im Kernresonanzspektrum (in $CDCl_3$) neben dem Aromatenmultiplett ein scharfes Singulett (δ=2,50 ppm) für die sechs Methylprotonen. Die beiden Methylengruppen sind gleich, jedoch zeigen jeweils die beiden Protonen H_a und H_b eine unterschiedliche chemische Verschiebung (δ=3,24 ppm, δ=3,59 ppm), was sich an Hand eines Dreidingmodells[24] z.B. am Isomer 29α (Abb.6) erklären läßt, und spalten in ein AB-Signal auf ($\Delta\nu$=21 Hz, J=22,5 Hz).

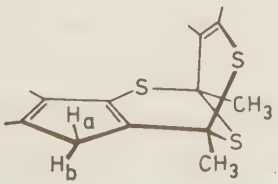


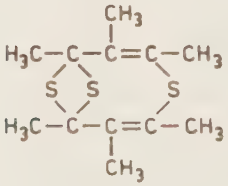
Abb. 6 : Dreidingmodell von 29α (Teilformel)

Durch das NMR-Spektrum läßt sich die Struktur 29β ausschließen, da diese zwei verschiedene Methylsignale geben sollte. Die anderen beiden Isomere müßten sich im NMR-Spektrum durch die Lage des Methylsignals ($-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$ in 29α

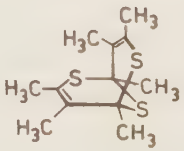
24) A.S. DREIDING, Helv.chim.Acta 42, 1339 (1959)

bzw. $=\dot{C}-CH_3$ in 29β) unterscheiden lassen. Wie das Spektrum der Verbindung 30 zeigt, die beide Arten von Methylgruppen in ähnlicher chemischer Umgebung aufweist, ist dies nicht möglich, da diese sich in der Lage nur um 0,05 ppm unterscheiden. Das isolierte Produkt dürfte jedoch die Struktur 29α haben, da, wie bei dem Enoläther 27 und anderen 3-Acetyl-indenderivaten, die später noch besprochen werden, sich offensichtlich bevorzugt die Struktur mit der Doppelbindung im Fünfring ausbildet.

Zu diesem Zeitpunkt unserer Untersuchungen war dieser Verbindungstyp in der Literatur noch nicht beschrieben. Allerdings wurde von FROMM und ZIERSCH[25] bereits 1906 eine analoge Verbindung bei der Umsetzung von 3-Methyl-acetylaceton mit Schwefel- und Chlorwasserstoff erhalten, der sie die Struktur 30α zuschrieben. Diese Verbindung, von den Autoren "Duplo-methylacetylaceton-trisulfid" bezeichnet, muß jedoch analog 29 in der spannungsfreien Struktur 30β vorliegen.



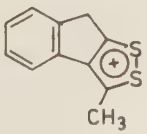
30 α



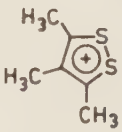
30 β

25) E. FROMM und P. ZIERSCH, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 3600 (1906)

Vergleicht man die Massenspektren der Verbindungen 29 und 30, die auf dem von FROMM und ZIERSCH angegebenen Weg von uns dargestellt wurde, so findet man in beiden neben dem Bruchstück M-SH als Hauptfragment das 1,2-Dithiolium-Kation.



MZ 205 (aus 29)



MZ 145 (aus 30)

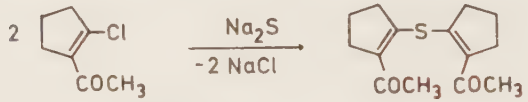
In der Lage des für α,β-ungesättigte Thioäther[26] typischen Absorptionsmaximums im UV unterscheiden sich die Verbindungen 29 und 30 nur geringfügig. In Äthanol absorbiert 29 bei 232 mμ ($\log\varepsilon$ =4,50) und 30 bei 226 mμ ($\log\varepsilon$ =4,14).

Um diese Ergebnisse noch durch einen dritten Vertreter zu stützen, wollte ich das strukturell verwandte 33 darstellen. Unter analogen Bedingungen wie 1-Acetyl-2-indanon lieferte das 2-Acetyl-cyclopentanon jedoch nur das Tetrathiaadamantanderivat 34. Auf einem anderen Weg hofften wir dagegen zum gewünschten Produkt 33 zu kommen. Das ß-Chlorvinylketon 31[27] wurde mit Natriumsulfid in den Thioäther 32 überführt und dieser mit Chlor- und Schwefelwasserstoff umgesetzt, doch wurde auch auf diese Weise nur das Tetrathiaadamantanderivat 34 erhalten. Dieses oder ein ähnliches

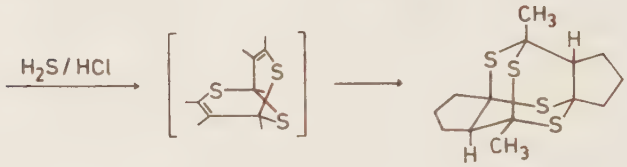
---

26) C.C. PRICE und H. MORITA, J.Amer.chem.Soc. 75, 4747 (1953)
27) N.K. KOCHETKOV, E.E. NIFANT'EV und V.N. SHIBAEV, C.A. 54, 9786d (1960)

Tetrathiaadamantan mit ankondensiertem Ring ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden.



31 32



33 34

Die Struktur von 34 wird durch das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) bestätigt. Die Protonen der beiden Cyclopentanringe geben bei δ=1,6 - 2,3 ppm ein Multiplett, während die beiden Methylgruppen zwei verschiedene Signale bei 1,53 ppm und 1,56 ppm von gleicher Intensität geben. Mit Hilfe von Dreidingmodellen (Abb.7) läßt sich zeigen, daß die Cyclopentanringe mit dem Tetrathiaadamantangerüst sowohl cis als auch trans[28] verknüpft sein können. In 34α stehen $CH_{3(a)}$ und $H_{(a)}$ cis, $CH_{3(b)}$ und $H_{(b)}$ trans zueinander, im Isomer β stehen die Methylgruppen jeweils cis und in 34γ jeweils trans zu den entsprechenden Protonen. So geben CH_3-cis und CH_3-trans im NMR-Spektrum zwei verschiedene Signale. Durch Dünnschichtchromatographie läßt sich zeigen,

28) Die Angaben cis und trans sind jeweils auf die beiden vorderen Ringe (1,2,3,4,5,9 bzw. 3,4,5,6,7,10) bezogen.

daß es sich bei der isolierten Substanz nur um eine Verbindung handelt. Entsprechend dem NMR-Spektrum muß diese die Struktur 34α haben, da nur dieses Isomer zwei verschiedene Methylgruppen aufweist.

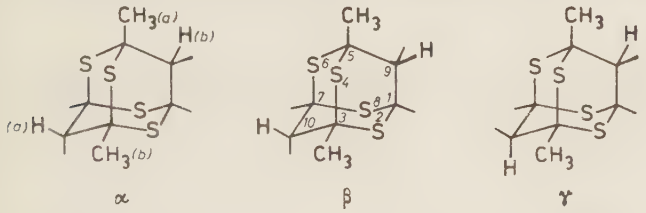


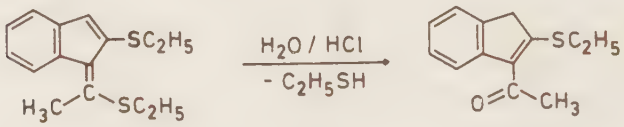
Abb. 7 : Dreidingmodelle des Tetrathiaadamantanderivates 34 (Teilformeln), Verknüpfung der Cyclopentanringe mit dem Ringgerüst in α : trans, cis, in β: trans, trans und in γ: cis,cis[28)]

Eine Veröffentlichung von OLSSON und ALMQVIST[29)] über Methylderivate des Tetrathiaadamantans, die zu diesem Zeitpunkt unserer Untersuchungen erschien, behandelt auch die von FROMM und ZIERSCH beschriebene Verbindung 30. OLSSON und Mitarbeiter bestätigten für diese die von uns vorgeschlagene Struktur 30ß, denn durch Schwefelwasserstoffanlagerung konnten sie diese Substanz in das bekannte Hexamethyl-tetrathiaadamantan überführen. Damit darf man auch die für 29 formulierte bicyclische Struktur als gesichert annehmen.

---

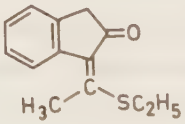
29) K. OLSSON und S.O. ALMQVIST, Ark.Kemi 27, 571 (1967), C.A. 68, 87284w (1968)

Etwas überraschend gelang uns schließlich die Darstellung des gewünschten Thioenoläthers 35 aus dem Benzofulven 55b. Erhitzt man diese Verbindung in 1,5-proz. wäßriger, methanolischer Salzsäure kurz zum Sieden, so kristallisiert beim Abkühlen 35 in farblosen Nadeln aus.



55 b 35

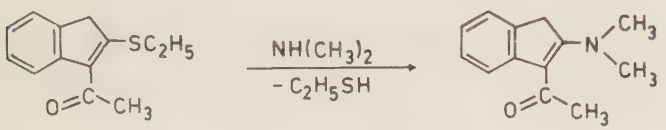
Daß bei der Hydrolyse des Benzofulvens 55b 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35) und nicht das isomere 1-(Äthylmercaptoäthyliden)-2-indanon (36) entsteht, konnte durch Entschwefeln mit RANEY-Nickel gezeigt werden, worauf später noch näher eingegangen wird.



36

Im Gegensatz zum sauerstoffanalogen Enoläther 27a, der schon in der Kälte von 1,5-proz. Salzsäure in wenigen Minuten zu 1-Acetyl-2-indanon (5) hydrolysiert wird, bleibt hier die Reaktion auf der Stufe des Thioenoläthers stehen. Auch gegenüber nucleophilem Angriff durch sekundäre Amine zeigt 35 eine geringere Reaktivität als 27a. Versucht man den Thioenoläther mit Morpholin bzw.

Dimethylamin unter gleichen Bedingungen wie 27a (siehe Abschnitt 3.3.) umzusetzen, so läßt sich die Ausgangsverbindung fast vollständig bzw. zu ca. 50% zurückgewinnen. Erst nach einer dreifachen Reaktionszeit konnte 35 mit Dimethylamin vollständig zu 39a umgesetzt werden.



35 39a

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Beobachtungen, daß Thioenoläther gegenüber nucleophilen Reagenzien reaktiver sind als ihre Sauerstoffanalogen. Möglicherweise ist Schwefel in diesem System (35) ein besserer Elektronendonator als Sauerstoff, entsprechend den Beobachtungen an Thiopyronen, dem Thiophen[30] und Chlorkohlensäurethiolestern[31]. Sterische Effekte vermögen unseres Erachtens dieses Verhalten nicht hinreichend zu erklären.

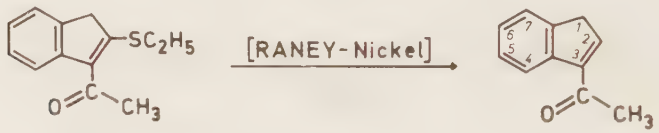
Die Struktur des Thioenoläthers 35 läßt sich durch Entschwefeln mit RANEY-Nickel beweisen. Die dabei gebildete, sehr unbeständige Verbindung konnte mit Hilfe des IR- und NMR-Spektrums (Abb.8) als 3-Acetyl-inden (37) identifiziert werden. Die $\nu_{C=O}$-Bande bei 5,99 µ (1669 cm^{-1}) zeigt das Vorliegen einer in Konjugation zu einer Doppelbindung stehenden Carbonylgruppe. Im NMR-Spektrum (in

---

30) D.S. TARBELL and D. CAS, Sulfur Bonding, S. 19ff, The Ronald Press Company, New York 1962

31) A. QUEEN, T.A. NOUR und E. BOCK, Canad.J.Chem. 47, 343 (1969)

$CDCl_3$) findet man bei 2,47 ppm ein Singulett der Methylprotonen und bei 3,47 ppm ein in sich aufgespaltenes Dublett[32] (J=2,1 Hz) der Methylenprotonen, während das H-2-Signal mit dem Multiplett der Phenylprotonen H-5 bis H-7 zusammenfällt. Das H-4 Proton gibt, stark zu tieferen



35 37

Feldern verschoben, bei 8,22 ppm ein Multiplett. Zum Vergleich wurde das NMR-Spektrum der Inden-3-carbonsäure[33] aufgenommen, deren Protonen eine ähnliche Verschiebung wie 3-Acetyl-inden (37) zeigen: δ=3,53 ppm (Dublett, 2 H-1), 7,63 ppm (Triplett, H-2, $J_{1,2}$=2 Hz), 7,2-7,5 ppm (Multiplett, H-5 bis H-7) und ein Multiplett bei 8,12 ppm (H-4).

Von RIEMSCHNEIDER und GRUNOW[34] wurde über die Darstellung des 1-(oder 3-)Acetyl-indens berichtet. Sie konnten keine Aussage über die Lage der Doppelbindung im Fünfring machen, obwohl dies durch die Absorptionsfrequenz der

---

32) Diese weitere Aufspaltung des Methylensignals zu zwei Tripletts(J=0,5 Hz), die man auch beim Inden und der Inden-1-carbonsäure beobachtet, muß man auf eine Kopplung mit Ringprotonen (vermutlich H-4 und H-7) zurückführen. Vgl. hierzu
a) J.W. EMSLEY, J. FEENY und L.H. SUTCLIFFE in "High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Bd.II, S. 769, Pergamon Press, Oxford 1966
b) O. METH-COHN und S. GRONOWITZ, Chemical Communications 1966, 82

33) H. NORMANT und B. ANGELO, Bull.Soc.chim.France, 1960, 354

34) R. RIEMSCHNEIDER und W. GRUNOW, Mh.Chem. 92, 1191 (1961)

arbonylgruppe im IR-Spektrum hätte möglich sein müssen. das von ihnen isolierte Produkt bei 138-140°C schmilzt, d Gegensatz zu der von uns als 3-Acetyl-inden nachgewiesen Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 65-66°C, kann es ich demnach nur um das 1-Acetyl-inden handeln. Auch dieses scheint fraglich, da unter den Synthesebedingungen 1/2 stdg. Erhitzen in äthanolischer Natronlauge am Rückfluß) eine Isomerisierung zu 3-Acetyl-inden zu erwarten ist[35].

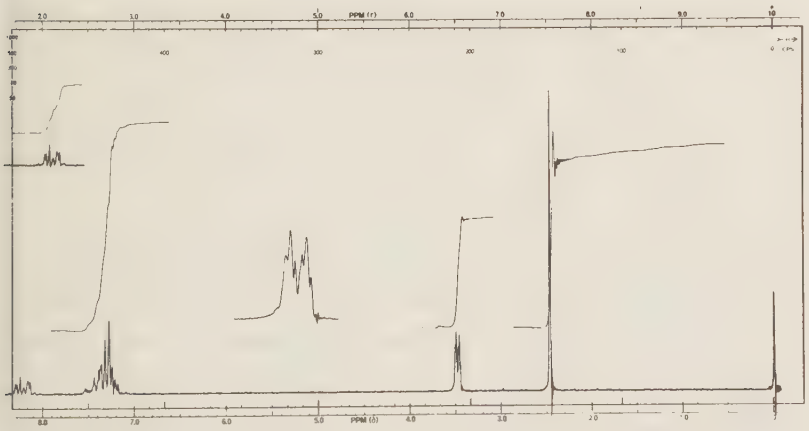
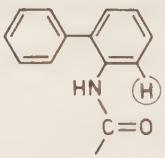


Abb. 8 : NMR-Spektrum von 3-Acetyl-inden (37) in $CDCl_3$ (TMS als interner Standard)

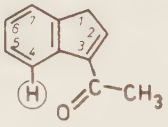
35) 1-Alkyl-indene und Inden-1-carbonsäure isomerisieren schnell und vollständig unter Basenkatalyse zu dem C-3 substituierten Derivat.
Vgl. hierzu die Literaturzitate 32b) 37) und A.M. WEIDLER, Acta chem.scand. 17, 2724 (1963)

Bei der Diskussion der NMR-Spektren einiger 3-Acetyl-inden-Derivate in dieser Arbeit wurde wiederholt auf die starke Verschiebung des H-4 Protons zu tieferen Feldern hingewiesen. Eine ähnliche Verschiebung dieses Ringprotons wurde auch am 3-Nitro-inden[36] und dem Inden-3-carbonsäureester[37] beobachtet.

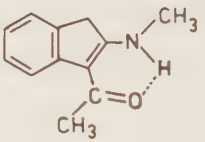
HESS und POOK[38] untersuchten den Effekt der N-Acetylaminogruppe auf die chemische Verschiebung des orthoständigen Protons in Diphenylderivaten (38). Sie konnten zeigen,



38



37



40

daß die Carbonylgruppe, die zum Ring gerichtet ist, das orthoständige Proton auf Grund des Anisotropieeffektes zu tieferen Feldern verschiebt. Am Kalottenmodell von 37 sieht man, daß bei der energetisch günstigeren Konformation mit trans-Stellung von Carbonyl- und C=C-Doppelbindung das H-4 Proton in der Ebene der Carbonylgruppe liegt. Damit dürfte die Verschiebung dieses Protonensignals hauptsächlich durch den Anisotropieeffekt verursacht werden. Fixiert man hingegen durch Wasserstoffbrückenbindung die Carbonylgruppe trans zum Benzolring (Verbindung 40), so erfolgt keine Ver-

36) R.C. KERBER und M. HODOS, J.org.Chemistry 33, 1170 (1968)
37) A. MELERA, M. CLAESEN und H. VANDERHAEGHE, J.org.Chemistry 29, 3705 (1964)
38) F.K. HESS und K.H. POOK, Canad.J.Chem. 47, 1151 (1969)

schiebung des H-4 Protons zu tieferen Feldern.

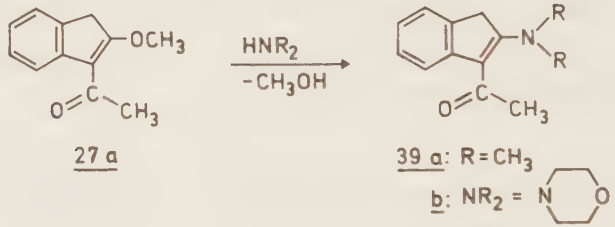
Während beim 3-Acetyl-inden 37 die H-4 Verschiebung ... größten ist, findet man für verschiedene C-2 Substituen-...en mit freiem Elektronenpaar eine Abnahme entsprechend ...er Reihenfolge in Tabelle 3. Offensichtlich wird der An-...sotropieeffekt geringer, wenn durch Elektronendonatoren ...er Doppelbindungscharakter der Carbonylbindung abnimmt. ...n der C=O-Valenzschwingung (Tabelle 3), die in entspre-...hender Weise langwellig verschoben ist, findet diese An-...ahme eine Stütze. Weitere Faktoren, die die H-4 Verschie-...ung bzw. Carbonylfrequenz beeinflussen könnten, sollen ...ier nicht diskutiert werden.

Nr.	Rest X	NMR-Spektren in $CDCl_3$ TMS als interner Standard δ (ppm)		IR-Spektren (KBr) in μ
		H-4	H-5 bis H-7	$\nu_{C=O}$
37	H	8,22	ca. 7,17-7,55	5,99
27a	OCH_3	8,13	6,9 -7,4	6,08
27b	OC_2H_5	8,16	7,0 -7,4	6,11
35	SC_2H_5	7,65	7,0 -7,5	6,12
39a	$N(CH_3)_2$	ca. 7,45	6,8 -7,3	keine Bande vor 6,18

Tabelle 3 : NMR- und IR-Daten einiger 3-Acetyl-indene mit einem Rest X in 2-Stellung.

3.3. 2-Amino-3-acetyl-indene

Wie schon im Abschnitt 3.1. erwähnt wurde, setzt sich 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) mit primären und sekundären aliphatischen Aminen zu den entsprechenden N-substituierten 2-Amino-3-acetyl-indenen (39 und 40) um. Erhitzt man 27a mit einem Überschuß an Amin in Äthanol zum Sieden, so lassen sich die gewünschten Verbindungen in guter Ausbeute isolieren.

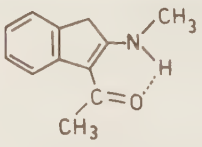


27 a

39 a: R = CH_3

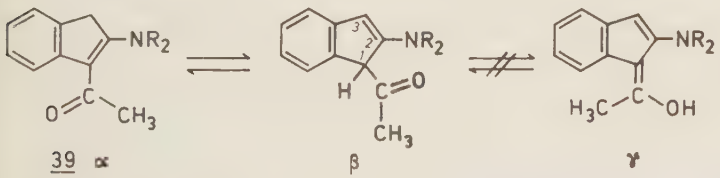
b: NR_2 = N O

Ist in der Verbindung 39a einer der beiden Substituenten am Stickstoff ein Wasserstoffatom, so entsteht das sehr stabile, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierte Acetyl-enamin der Struktur 40. Wie man an Kalottenmodellen zeigen kann, ist eine solche Wasserstoffbrückenbindung leicht möglich, wobei eine coplanare Anordnung mit ungestörter Konjugation von Carbonylgruppe, olefinischer Doppelbindung und einsamem Elektronenpaar am



40

tickstoff entsteht. Sind jedoch beide Substituenten am tickstoff Alkylgruppen, wie in 39a und 39b, für die trans- ellung von Carbonylgruppe und C=C-Doppelbindung anzuneh- en ist, so sieht man am Modell, daß sich die benachbart ehende Methyl- und Dialkylaminogruppe stark behindern d eine coplanare Anordnung mit ungestörter Konjugation möglich machen. Aus diesem Grunde beobachtet man in Lö- ung eine teilweise Wanderung der Doppelbindung aus der - in die 1-Stellung, wodurch aus dem sterisch gehinderten automer 39α das sterisch ungehinderte 39β entsteht. Ähn- liche Beobachtungen an Acetylenaminen des Cyclohexanons sind u.a. aus den Arbeiten von OPITZ[39] bekannt.



39 α β γ

Die Struktur beider Tautomere 39α und β ergibt sich sowohl aus NMR- als auch IR-spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum (KBr) der Verbindungen 39a bzw. 39b findet man keine Absorption im Carbonylbereich vor 6,18 μ (1618 cm^{-1}) bzw. 6,17 μ (1621 cm^{-1}). Da auch die Olefin- und Aromatenschwingungen in dem sich anschließenden Bereich liegen, ist eine sichere Bandenzuordnung nicht möglich. Mißt man die IR-Absorption in Chloroformlösung, so tritt neben einigen anderen Banden bei der Verbindung 39a

39) G. OPITZ und E. TEMPEL, Liebigs Ann.Chem. 699, 78 (1966)

zusätzlich bei 5,88 μ (1701 cm^{-1}) bzw. bei 39b bei 5,87 μ (1704 cm^{-1}) eine für aliphatische Ketone typische Bande auf, die den Tautomeren mit der Struktur 39β zuzuordnen ist. Demnach isomerisieren die in kristalliner Form in der Struktur 39α vorliegenden Acetyl-enamine 39a und 39b in Lösung zu einem Gemisch von α und β. Die Kernresonanzspektroskopie liefert weitere Beweise und läßt darüber hinaus noch Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung des Tautomerengemisches zu.

Nr.	Tautomer	CH_3CO-	$-CH_2-$	H-1	H-3	$-N(CH_3)_2$
39a	α	2,46	3,49			3,02
	β	1,76		4,32	5,50	2,85
39b	α	2,45	3,51			
	β	1,76		4,35	5,70	

Tabelle 4 : NMR-Spektren (in $CDCl_3$) von 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (39a) und 2-Morpholino-3-acetyl-inden (39b), TMS als interner Standard, (ppm)

Aus den Integralen entsprechender Signale errechnet sich für die beiden Tautomere der Verbindung 39a ein Verhältnis von 72% α und 28% β (in $CDCl_3$) bzw. 60% α und 40% β (in C_6D_6). Da der Morpholinring in 39b durch seine größere Raumerfüllung in noch geringerem Maße eine günstige sterische Anordnung zuläßt, liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Tautomers β; so findet man in Deuterochloroformlösung 40% α und 60% β.

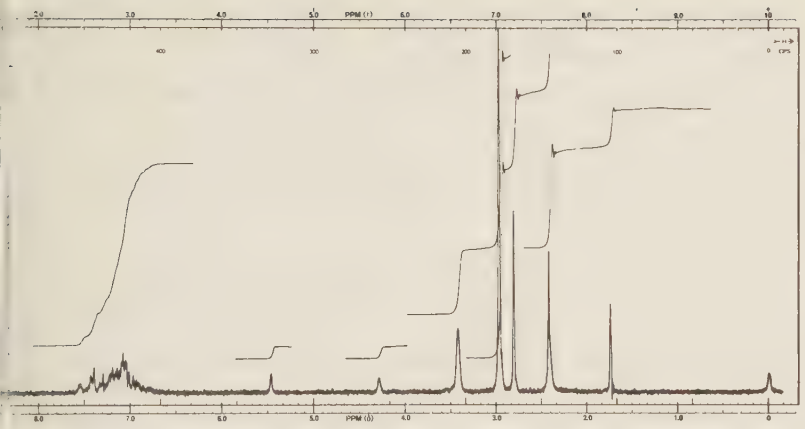


Abb. 9 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (39a)

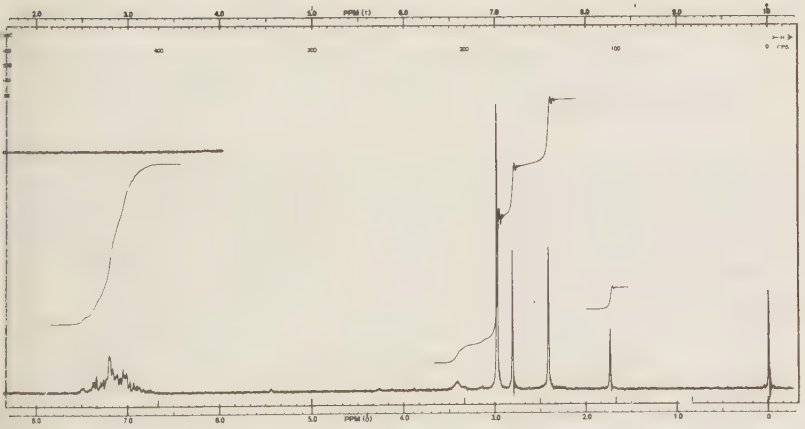


Abb. 10 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 39a nach dem Deuterieren mit CD_3OD/D_2O

Deuteriert man eine Probe der Substanz 39a mit Deuteromethanol und schwerem Wasser und registriert das Spektrum in Deuterochloroform (Abb.10), so erfolgt ein weitgehender Protonenaustausch in 1- und 3-Stellung, der auf ein Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren α und β hinweist.

Interessanterweise bleibt dieses Gleichgewicht auf die beiden genannten Tautomere α und β beschränkt. Es erfolgt also keine Enolisierung der Carbonylgruppe unter Bildung eines Fulvensystems der Struktur 39γ, wie es z.B. von den Verbindungen 41[40] beschrieben ist. Offenbar kann die hier-

41 R=H, COOH

für erforderliche Energie nicht durch den Energiegewinn des Fulvens 39γ kompensiert werden. Jedoch läßt sich die Bildung des Fulvensystems durch Alkylierung am Carbonylsauerstoff erzwingen.

---

40) J. THIELE und M. RÜDIGER, Liebigs Ann.Chem. 347, 275 (1906)
W. WISLICENUS und W. HENTRICH, Liebigs Ann.Chem. 436, 9 (1924)

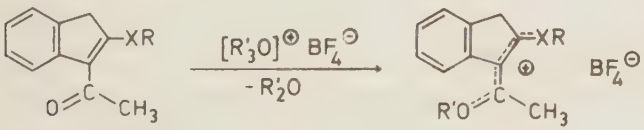
Heterosubstituierte Benzofulvene

1. C-2 substituierte 1-(1-Alkoxyäthyliden)-indene

Wie schon im vorigen Abschnitt kurz erwähnt wurde, zeigen die in 2-Stellung substituierten 3-Acetyl-indene keine Tendenz, durch Enolisierung in das Benzofulvensystem überzugehen. So lassen sich diese Verbindungen nicht mit wäßriger Lauge in die Salze 42 (X=N,O,S) überführen.

42

Mit Trialkyloxonium-fluoroboraten, die mit Erfolg zur O-Alkylierung einiger Carbonylverbindungen, besonders von Säureamiden, Lactamen und Lactonen eingesetzt wurden[41], müßten sich die Salze 43 herstellen lassen. Das entstehende Kation ist in hohem Maße mesomeriestabilisiert, was die Salzbildung begünstigt.

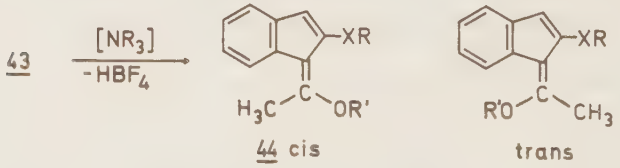


43

41) H. MEERWEIN in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4.Auflage, Bd. VI/3, S. 347, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965

Diese Salze sollten entweder spontan oder durch Zugabe einer Base ein Proton abspalten unter Bildung des energetisch günstigeren Benzofulvensystems, wobei die beiden Isomere 44cis (cisoid-Anordnung der beiden Heteroatome) und 44trans entstehen können. Die durchgeführten Versuche bestätigten diese Überlegungen und führten zu einer Reihe neuer Benzofulvene der allgemeinen Struktur 44.

Die Alkylierung wurde grundsätzlich so durchgeführt, daß man äquivalente Mengen C-2 heterosubstituiertes 3-Acetyl-inden und Trimethyl- oder Triäthyloxonium-fluoroborat in Methylenchlorid einige Stunden bei Raumtemperatur reagieren ließ. Bei der Darstellung von 45a wurde Triäthyloxonium-fluoroborat in Dimethoxyäthan als Methylierungsmittel[42] verwandt. Die gebildeten Salze wurden außer bei der Synthese von 46 nicht isoliert, sondern durch Zugabe von Triäthylamin oder Äthyl-diisopropylamin direkt in die entsprechenden Benzofulvene (Tabelle 5) übergeführt.



Obwohl die Umsetzung jeweils ein Gemisch der beiden möglichen geometrischen Isomere liefern sollte, konnte nur bei 45b ein solches isoliert und durch das Kernresonanzspektrum bewiesen werden. Der unscharfe Schmelzpunkt

42) Näheres über diese Methylierung siehe Abschnitt 2.2.

Nr.	XR	R'	Ausbeute	Charakteristische IR-Banden (KBr) in μ
45a	OCH_3	CH_3	62%	6,15; 7,48; 7,84; 12,73
b	OCH_3	C_2H_5	53%	6,18; 7,49; 7,88; 12,97
46	SC_2H_5	C_2H_5	23%	6,20; 7,44; 7,83; 12,81
47a	$N(CH_3)_2$	CH_3	56%	6,20; 7,45; 7,99; 12,69
b	$N(CH_3)_2$	C_2H_5	76%	6,21; 7,40; 8,02; 12,53

Tabelle 5 : C-2 substituierte 1-(1-Alkoxyäthyliden)-indene

und die Isomerisierungsversuche, die im Abschnitt 4.4. behandelt werden, lassen auch für 45a ein Gemisch vermuten. Versuche, durch präparative Dünnschichtchromatographie die beiden Isomere zu trennen, verliefen wegen der leichten Zersetzlichkeit negativ. Als besonders instabil haben sich die Benzofulvene 45 und 46 erwiesen. Diese lassen sich nur wenige Tage im Kühlschrank unzersetzt aufbewahren, während die Benzofulvene mit einem Stickstoffatom in 2-Stellung (47) bedeutend beständiger sind.

Von aliphatischen Aminen werden die beschriebenen Verbindungen nicht angegriffen. Gegen verdünnte wäßrige, äthanolische Salzsäure sind nur 47a und 47b beständig. Das Benzofulven 46 wird zum 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35) und 45a sowie 45b zum 1-Acetyl-2-indanon (5) zersetzt.

Die Struktur der Verbindungen wird durch die UV-Absorption gestützt, die für alle genannten Substanzen (45 bis 47) sehr ähnlich ist (Abb.11). Das längstwellige Maxi-

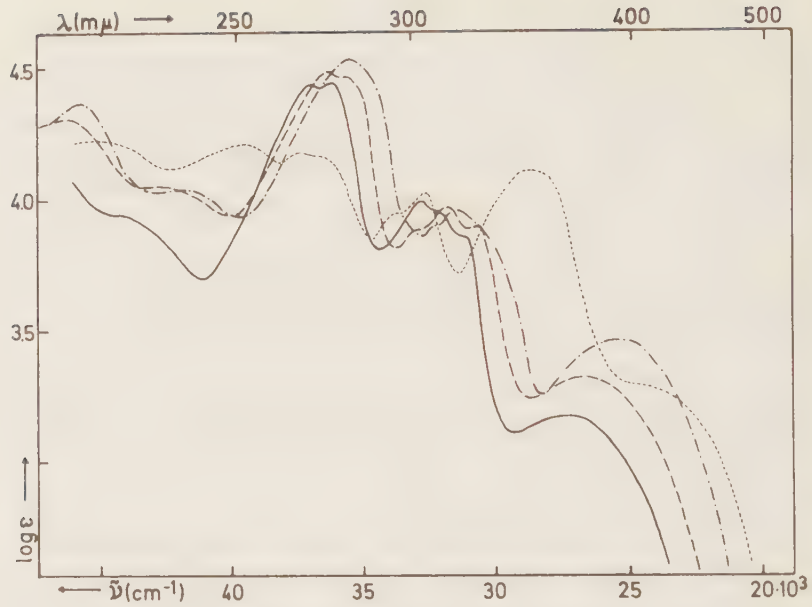


Abb. 11 : UV-Spektren einiger heterosubstituierter Benzofulvene (in Cyclohexan)
——— 45b, —·—·— 46, — — — 47b, ····· 55b

mum ist im Vergleich zu anderen Benzofulvenen[43] erwartungsgemäß etwas bathochrom verschoben.

Im IR-Spektrum zeigt sich das Vorliegen des Benzofulvensystems durch eine sehr intensive Absorption bei 6,15 μ bis 6,21 μ (1626 - 1610 cm^{-1}) (Tabelle 5). Diese typische und im Spektrum stärkste Bande, die auch bei den Indeno-[2,1-c]pyrazolen (17) beobachtet wird, ist vermutlich am

43) T.S. CAMPBELL und J.L. KICE, J.org.Chemistry 25, 447 (1960); N. CAMPBELL, P.S. DAVISON und H.G. HELLER, J.chem.Soc. (London) 1963, 993; CH. WEIZMANN, E. BERGMANN und M. SULZBACHER, J.org.Chemistry 15, 918 (1950)

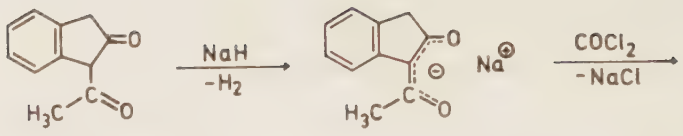
esten durch Resonanzkopplung des gekreuztkonjugierten Doppelbindungssystems zu erklären[13]. Nach WOOD[13] gilt eine mittelstarke Bande im Bereich von 7,4 μ (1350 cm^{-1}) ebenfalls als charakteristisch, die auch bei unseren Verbindungen im Spektrum erscheint.

Als besonders wertvoll hat sich die Kernresonanzspektroskopie erwiesen, mit deren Hilfe sich die Struktur der dargestellten Benzofulvene beweisen läßt. Auf die NMR-Daten soll im Abschnitt 4.4. im Zusammenhang mit Isomerieerscheinungen näher eingegangen werden.

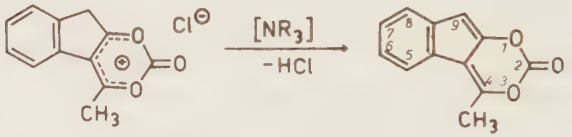
4.2. 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on

Die erfolgreiche Methylierung einiger 3-Acetyl-inden-Derivate veranlaßte uns, durch Acylierung mit reaktiven Säurechloriden die Darstellung der entsprechenden Benzofulvene zu versuchen. Mit Phosgen kann, ausgehend von 1-Acetyl-2-indanon (5), direkt das Benzofulven 49 entstehen, denn der zuerst gebildete Chlorkohlensäure-enolester dürfte durch intramolekulare Acylierung des Carbonylsauerstoffs sofort zu dem Salz 48 cyclisieren, aus dem nur noch ein Proton abzuspalten wäre.

Diese Überlegung wird durch die in guter Ausbeute ablaufende Reaktion bestätigt. Ohne die einzelnen Zwischenstufen zu isolieren, wird aus 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Natriumhydrid das Natriumsalz hergestellt, das mit einer äquivalenten Menge Phosgen umgesetzt und anschließend mit



5



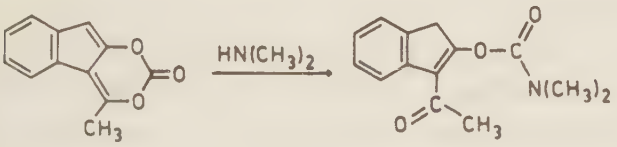
48 49

Äthyl-diisopropylamin deprotoniert wird. Das Auftreten des Salzes 48 wird durch die Beobachtung gestützt, daß erst bei Zugabe der Base eine intensive, gelbe Farbe auftritt und der vorher reichlich vorhandene Niederschlag weitgehend verschwindet.

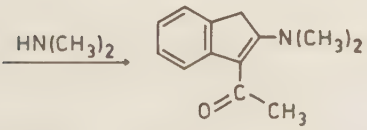
Das isolierte 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49) bildet gelbe Kristalle, die ein den Benzofulvenen 45 ähnliches UV-Spektrum (λ_{max}=368, 311, 270, 260 mμ, in Äthanol) zeigen. Im IR-Spektrum erscheint bei 5,60 μ (1786 cm^{-1}) eine starke Bande, die der Carbonylschwingung des Kohlensäurediesters zuzuordnen ist. Eine zweite Bande in diesem Bereich bei 5,85 μ (1709 cm^{-1}) dürfte als Kombinationsschwingung zu deuten sein.

Im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) findet man neben dem Aromatenmultiplett je ein Singulett bei δ=6,06 ppm für das Fulvenproton H-9 und bei 2,50 ppm für die Methylgruppe. Die Verbindung 49 ist im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen Benzofulvenen vollkommen beständig. Mit

ekundären Aminen reagiert sie unter Wärmeentwicklung, bei das Molekül am Carbonylkohlenstoff angegriffen wird. tzt man 49 mit der doppelten Menge an Dimethylamin um, erhält man 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden, das mit der f einem anderen Weg (Abschnitt 3.3.) dargestellten Verindung 39a identisch ist.



49 50



39a

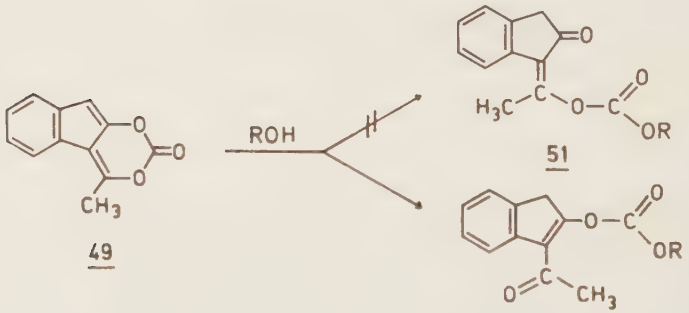
Bei der beschriebenen Reaktion entsteht als Zwischenprodukt der Carbamidsäureester 50. Dieser läßt sich in quantitativer Ausbeute isolieren, wenn man 49 nur mit einem Mol Dimethylamin umsetzt. Zum Strukturbeweis wurde 50 mit Methyamin in die im Abschnitt 3.3. beschriebene Verbindung 40 übergeführt. Das IR-Spektrum von 50 zeigt u.a. zwei starke Banden bei 5,74 µ (1742 cm^{-1}) und 6,06 µ (1650 cm^{-1}), die den $\nu_{C=O}$-Absorptionen des Carbamidsäureesters und der Acetylgruppe zuzuordnen sind.

Die Leichtigkeit, mit der der Carbonylkohlenstoff von Nucleophilen angegriffen wird, zeigt eine geringe Elektro-

A 49 B

nendichte am C-2 an, die sich entsprechend der Grenzformel 49B erklären läßt.

Diese Überlegung macht es verständlich, daß sich 49 ebenfalls mit Alkoholen unter Bildung der Kohlensäurediester 52 umsetzt, die in quantitativer Ausbeute rein isoliert werden können.

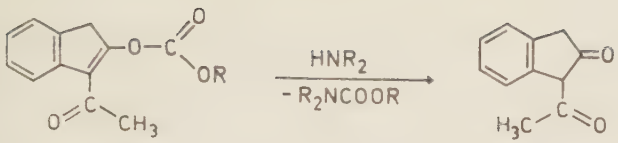


49 51

52a R=CH_3

b R=C_2H_5

Um die ebenfalls denkbare Ringöffnung unter Bildung der isomeren Verbindung 51 auszuschließen, versuchte ich aus 52 mit Methylamin, analog dem Carbamidsäureester 50, das Acetylenamin 40 herzustellen. Jedoch wurde bei dieser Umsetzung, wie auch mit Dimethylamin und Morpholin, nur 1-Acetyl-2-indanon (5)isoliert. Demnach greift die Base



52 5

an dem Kohlenstoff des Kohlensäurediesters an. Da sehr wahrscheinlich die Ringöffnung des Benzofulvens mit Alkoholen in gleicher Weise wie mit Aminen erfolgt, muß man annehmen, daß es sich bei dem Umsetzungsprodukt um das Acetylinden-Derivat 52 handelt. Diese Annahme wird durch das UV-Spektrum gestützt, das nahezu deckungsgleich mit dem der Verbindung 50 ist.

Die IR-Spektren (KBr) der kristallinen Verbindungen 52 zeigen ähnlich der Verbindung 50 zwei Carbonylbanden bei 5,61 μ (1783 cm^{-1}) und 6,02 μ (1661 cm^{-1}). Mißt man die IR-Absorption in Chloroformlösung, so treten im Spektrum weitere Banden auf (Tabelle 6). Wir vermuteten daher zunächst, daß entsprechend den 2-Dialkylamino-3-acetylindenen (39) die Doppelbindung aus der 2- in die 1-Stellung wandert; jedoch wird diese Annahme eindeutig durch das NMR-Spektrum (Abb. 12) widerlegt. Eine Zersetzung der Probe in Chloroform muß ebenfalls ausgeschlossen werden, da man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Verbindungen 52 rein zurückgewinnen kann.

Im NMR-Spektrum treten die einzelnen Signale jeweils doppelt auf (Tabelle 6). Demnach muß die gelöste Substanz in Form von zwei Teilchen unterschiedlicher Konformation

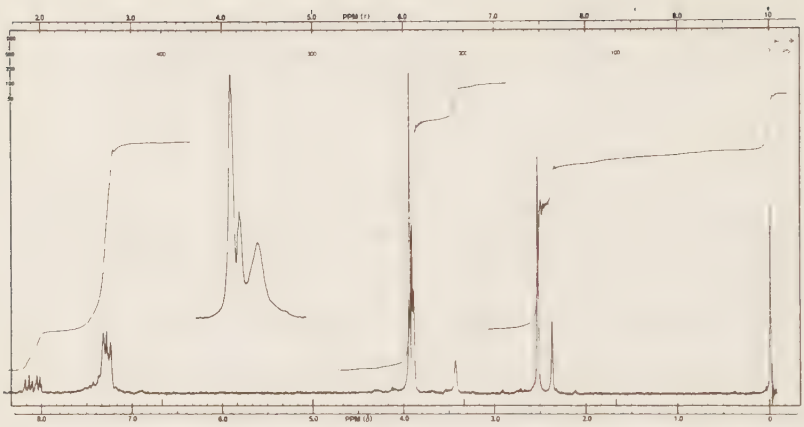


Abb. 12 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 52a, 40°C

vorliegen, die vermutlich als Rotamere zu deuten sind. Da nur in dem einen Rotamer (52 trans) das H-4 Proton entsprechend den Acetylinden-Derivaten (vgl. Abschnitt 3.2.) und der Verbindung 50 zu tieferen Feldern verschoben ist, muß man folgern, daß in dem anderen Rotamer (52 cis) die Carbonylgruppe trans zum Benzolring steht. An Stuart-Briegleb-Modellen läßt sich zeigen, daß in diesem zuletzt genannten Isomer der Sauerstoff der Acetylgruppe dem Kohlenstoff des Kohlensäurediesters sehr nahe kommt. Wie in den Formeln angedeutet, kann dies zu einer elektrostatischen Wechselwirkung Anlaß geben, die den Energiegehalt der normalerweise energiereicheren cis-Dien-Struktur so weit senkt, daß die Energiebarrieren zwischen beiden das Auftreten von Rotameren bezüglich der Bindung a ermöglichen.

52 trans cis

Das Auftreten der beiden Rotamere muß von dem Doppelbindungscharakter der Bindung a weitgehend unabhängig sein, da alle übrigen C-2 substituierten 3-Acetyl-indene (27, 35, 42 und 50) die beobachtete Erscheinung nicht zeigen. Andernfalls sollten mit zunehmender Elektronendonatorwirkung der C-2 Substituenten die Rotationsbarrieren, entsprechend den nachstehenden mesomeren Grenzformeln, erhöht werden.

Eine solche Mesomerie macht ebenfalls nicht die beobachtete langwellige Verschiebung beider Carbonylbanden des zweiten Rotamers im IR-Spektrum verständlich, die jedoch durch die Formulierung von 52 cis befriedigend erklärt wird.

Als sicherster Beweis für das Vorliegen der Rotamere gilt ihre gegenseitige Umwandlung. Es wurde versucht, durch NMR-Messung bei höherer Temperatur die Rotation so stark zu beschleunigen, daß sie im Vergleich zur Zeitskala des NMR-Gerätes schnell erfolgt. Bis 100°C wurde jedoch kein Zusammenfallen der Signale beobachtet. Bei

Nr.	IR-Spektren^{+} in μ		NMR-Spektren ($CDCl_3$), δ (ppm)		
	O ‖ O-C-XR	CH_3-C=O	CH_3CO-	$-CH_2-$	H-4
50	5,74	6,06	2,52	3,87	8,10
52a trans	5,63	5,98	2,53	3,90	8,10
cis	5,79	6,13	2,37	3,43	
52b trans	5,64	5,99	2,54	3,88	8,12
cis	5,79	6,13	2,37	3,42	

$^{+}$ 50 in KBr, 52a und 52b in Chloroform

Tabelle 6 : IR- und NMR-Daten von 50 und 52

weiterer Temperaturerhöhung war, vermutlich wegen eintretender Zersetzng der Probe, eine Messung nicht mehr möglich. Aus diesen Daten folgt[44], daß $G_c^{\neq}$ größer als 20 kcal/Mol sein muß.

Da entsprechend den IR-Spektren in kristalliner Form nur das Rotamer 52 trans vorliegt, versuchten wir, nach folgendem Verfahren[45] einen Nachweis der Rotationsisomerie zu führen. Nach dem Auflösen bei tiefer Temperatur sollten im NMR-Spektrum nur die Linien eines Rotamers erscheinen. Beim Erwärmen der Lösung müßte man das bekannte

---

44) A. MANNSCHRECK, R. RADEGLIA, E. GRÜNDEMANN und R. OHME, Chem.Ber. 100, 1778 (1967)

45) Für diesen Vorschlag möchte ich Herrn Dr. A. MANNSCHRECK, Privatdozent am Organ.-chem. Institut der Universität Heidelberg, danken.

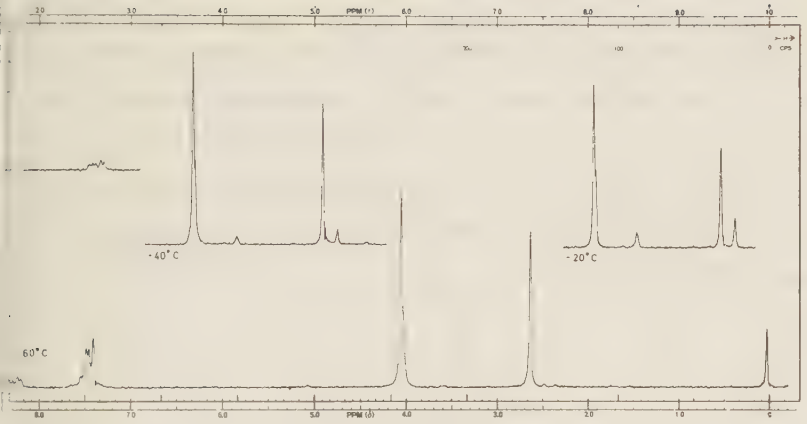


Abb.13: NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 52a (bei -60°C gelöst)

Spektrum des Gemisches erhalten. Löst man 52a bei -60°C in Chloroform und mißt die ^{1}H-Resonanz, so erscheinen im Spektrum (Abb.13) nur die Signale des Rotamers 52a trans. Schon bei -40°C tritt langsam Isomerisierung ein, und bei weiterer Temperaturerhöhung stellt sich das Gleichgewicht ein. Aus den Integralen entsprechender Signale ergibt sich für 52a und 52b das gleiche Rotamereverhältnis von 75% trans- und 25% cis-Form (bei 40°C, in $CDCl_3$).

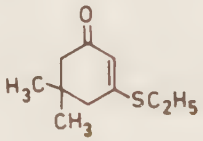
Eine ähnliche Rotationsisomerie wurde, soweit uns bekannt ist, noch nicht beobachtet. Allerdings konnte am 2-Furanaldehyd[46], Benzaldehyd und einigen para-substituierten Derivaten dieser Verbindung[47] durch NMR-Messung eine Rotationsbehinderung der C-C-Einfachbindung bewiesen werden.

---

46) K.J. DAHLQVIST und S. FORSÉN, J.physic.Chem. 69, 4062 (1965)
47) F.A.L. ANET und M. AHMAD, J.Amer.chem.Soc. 86, 119 (1964)

4.3. 2-Alkylmercapto-1-(1-alkylmercaptoäthyliden)-inden

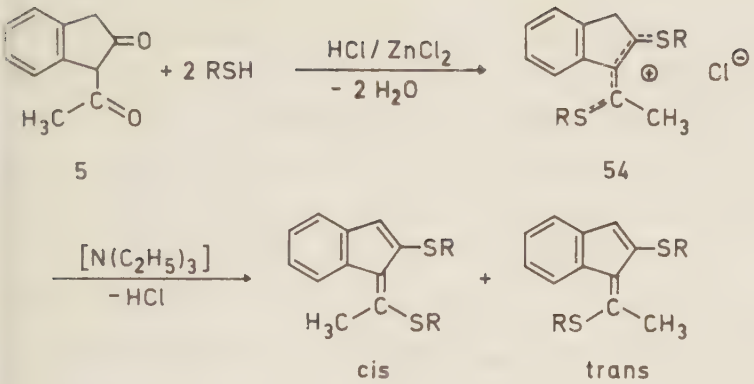
Die Reaktionen von Diketonen mit Mercaptanen sind in bezug auf Mercaptolbildung intensiv bearbeitet worden[48]. Haben die beiden Carbonylgruppen einen größeren Abstand zueinander, so bilden sich leicht Dimercaptole. Bei ß-Diketonen reagiert nur eine Carbonylgruppe entweder zum Mercaptol oder zum β-Ketovinylsulfid (z.B. 53)[49].



53

Wir hofften, ausgehend von 1-Acetyl-2-indanon (5), das Benzofulven 55 zu erhalten, denn ein analoges Zwischenprodukt wie 53 sollte in diesem Fall mit Mercaptanen weiterreagieren, da sich das energetisch günstige Fulvensytem bilden kann. Umsetzungen des 1-Acetyl-2-indanons (5) mit Mercaptanen unter Chlorwasserstoffkatalyse verliefen jedoch negativ. Durch Zugabe von wasserfreiem Zinkchlorid als Kondensationsmittel wurde unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen in guter Ausbeute das rote Salz 54[50]

48) E.E. REID, "Organic Chemistry of bivalent Sulfur", Bd. III, S.327ff, Chemical Publishing Co., New York 1960
49) E. CAMPAIGNE in "The Chemistry of Organic Sulfur Compounds", Herausg.: N. Kharasch, Bd.I, S. 138, Pergamon Press, Oxford 1961
50) Das in dem Reaktionsschema formulierte Salz wird vermutlich als $ZnCl_3^-$-Salz vorliegen, da in diesem Zink nachgewiesen werden konnte.

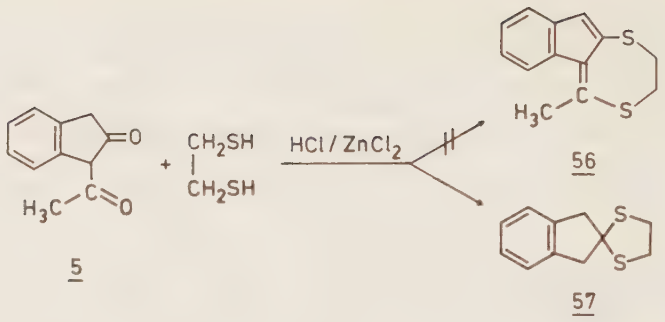


55 a: R = CH_3

b: R = C_2H_5

isoliert. Dieses läßt sich mit Triäthylamin zu dem gewünschten Benzofulven 55 deprotonieren.

Durch Verwendung von Äthan-1,2-dithiol beabsichtigte ich, unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen 56 darzustellen. Aus dem Ansatz, der im Gegensatz zu den Versuchen mit Methyl- und Äthylmercaptan farblos war, konnte neben der Ausgangsverbindung nur Spiro[1,3-dithiolan-2,2'-indan] 57 in 25-proz. Ausbeute isoliert werden. Vermutlich verhindert die Spannung des Siebenringes die Bildung des erwarteten Benzofulvens 56. Erstaunlicherweise entsteht nicht ein Derivat des 1-Acetyl-2-indanons, bei dem eine oder beide Carbonylgruppen zum 1,3-Dithiolan reagiert haben. Unter den Versuchsbedingungen erfolgt primär eine Entacylierung der Ausgangsverbindung zu 2-Indanon, das sich mit Äthan-1,2-dithiol zu 57 umsetzt. Diese Verbindung



5 56 57

wurde durch eine unabhängige Synthese aus 2-Indanon und Äthan-1,2-dithiol gesichert.

Die Struktur der Benzofulvene 55 läßt sich mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie (vgl. Abschnitt 4.4.) beweisen. In beiden Fällen wurde ein Isomeregemisch erhalten, dessen Auftrennung durch präparative Schichtchromatographie nicht gelang, da sich dabei die Verbindungen zersetzten. Wird das bei der zuvor beschriebenen Umsetzung von 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Äthylmercaptan erhaltene Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, mit Benzol extrahiert und der nach dem Einengen erhaltene Rückstand mit Äthanol gewaschen, so erhält man nach dreimaligem Umkristallisieren das eine Isomer in reiner Form. An Hand von NMR-Untersuchungen (Abschnitt 4.4.) läßt sich nachweisen, daß es sich dabei um 55b cis (Abb.14) handelt.

Im Gegensatz zu den im Kapitel 4.1. genannten Benzofulvenderivaten sind die Schwefelanalogen bedeutend stabiler. So lassen sich diese bei Zimmertemperatur mehrere Wochen aufbewahren und werden erst in der Hitze von wäß-

iger, äthanolischer Salzsäure unter Bildung von 2-Alkyl-ercapto-3-acetyl-inden (35) zersetzt. Auch im UV-Spektrum Abb.11) und im IR-Spektrum unterscheiden sich die Benzo-ulvene 55 wesentlich von den Verbindungen 45 bis 47. In em für Benzofulvene typischen Absorptionsbereich er-cheint im IR für 55a und 55b nur eine schwache Bande bei ,27 u (1595 cm^{-1}), die wahrscheinlich einer Aromaten-chwingung zuzuordnen ist. Möglicherweise ist die für Ful-ene charakteristische Bande durch die beiden Schwefel als eteroatome langwellig verschoben.

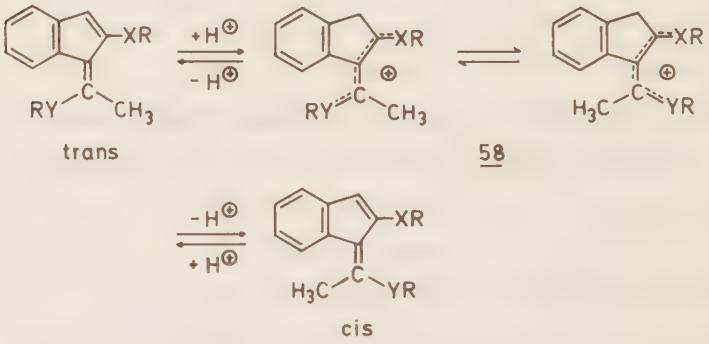
.4. NMR-spektroskopische Untersuchungen über Isomerie und Tautomerie einiger heterosubstituierter Benzofulvene

Die heterosubstituierten Benzofulvene lassen sich in Umkehrung zu ihrer Darstellung mit starken Säuren am C-3, ähnlich wie die Indeno[2,1-c]pyrazole (17), zu den Salzen 58 protonieren. Registriert man die ^{1}H-Resonanz in Tri-luoressigsäure, so verschwindet das Signal des Fulven-rotons H-3 und es erscheint das der Methylengruppe.

Durch Salzbildung wird der Doppelbindungscharakter

A 58 B

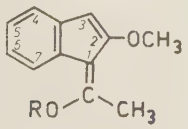
der exocyclischen C-C-Bindung der Benzofulvene, entsprechend der Grenzformel 58A, herabgesetzt, so daß eine Isomerisierung möglich sein sollte . In der Tat kann mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie für die Benzofulvene 45, 46 und 55 (X,Y = Sauerstoff oder Schwefel) eine säurekatalysierte Isomerisierung nachgewiesen werden. Dabei wird aus dem ursprünglichen Isomer oder Isomeregemisch das thermodynamisch bedingte Gleichgewichtsgemisch der beiden geometrischen Isomere gebildet.



Leitet man in die Deuterochloroformlösung von 46 sehr wenig trockenen Chlorwasserstoff ein, so isomerisiert das aus dem Reaktionsansatz allein isolierte Isomer 46 trans zu einem Gemisch von 30% trans und 70% cis. Bei der Verbindung 55b wird ein Isomeregemisch von 70% trans und 30% cis isoliert, aus dem nach Säurezugabe ein Gemisch von drei Produkten (über die dritte Verbindung siehe später) gebildet wird, wobei die Isomere trans und cis im Verhältnis 40:60 vorliegen (Abb.16). Bei dem Benzofulven 55a wird im Gegensatz zu der zuvor besprochenen Substanz 55b haupt-

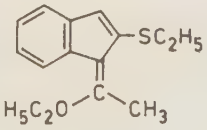
sächlich das Isomer 55a cis (70%) neben wenig 55a trans (30%) isoliert, das in gleicher Weise und zu einem ähnlichen Isomereverhältnis wie 55b isomerisiert. Während sich für 45b ebenfalls eine säurekatalysierte Umwandlung zeigen läßt, konnte diese für 45a nicht nachgewiesen werden, denn im NMR-Spektrum treten beim Einleiten von Chlorwasserstoff keine neuen Signale auf. Da ein vollkommen anderes Verhalten kaum anzunehmen ist, glauben wir, daß die Signale zufällig zusammenfallen.

Bei der Darstellung von 47a und 47b wird jeweils nur ein Isomer isoliert. Der Versuch, durch Säurekatalyse im NMR eine Isomerisierung zu zeigen, war ohne Erfolg. Dies überrascht nicht, denn in dem durch Protonierung entstehenden Salz 58 (X=Stickstoff, Y=Sauerstoff) wird die Ladungsverteilung am besten durch die Grenzformel B wiedergegeben. Das bedeutet, daß die exocyclische C-C-Bindung weitgehend Doppelbindungscharakter hat, so daß eine Isomerisierung nur schwer möglich ist. So bleibt auch nach Wiederabgabe des Protons die ursprüngliche Struktur erhalten.

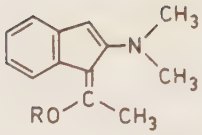


45 a: R = CH_3

b: R = C_2H_5

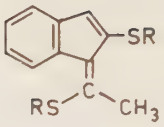


46



47 a: R = CH_3

b: R = C_2H_5



55 a: R = CH_3

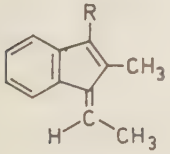
b: R = C_2H_5

Nr.	Isomer	=C-CH_3 (s)	H-3 (s)	H-7 (m)	andere Signale+
45a	cis und trans ?	2,42	5,68	7,85	3,78 (s) 2 -OCH_3
45b	trans	2,42	5,63	7,7-8,0	3,78 (s) -OCH_3 3,98(q),1,38(t) -OC$_2$H$_5$
	cis	2,44	5,67		3,78(s) -OCH_3 4,07(q),1,38(t) -OC$_2$H$_5$
46	trans	2,47	6,30	7,47	4,11(q),1,43(t) -OC$_2$H$_5$ 2,89(q),1,36(t) -SC$_2$H$_5$
	cis	2,64	6,53	8,05	
47a		2,56	5,93	7,85	2,60 (s) -N(CH_3)$_2$ 3,85 (s) -OCH_3
47b		2,60	5,98	7,95	2,63 (s) -N(CH_3)$_2$ 4,20(q),1,42(t) -OC$_2$H$_5$
55a	trans	2,59	6,38	7,58	2,38 u. 2,40(2s)-SCH_3
	cis	2,65	6,38	8,35	
55b	trans	2,67	6,49	7,60	2,90 u. 2,96(2q)-SC$_2$H$_5$ 1,33 u. 1,36(2t)
	cis	2,76	6,53	8,48	

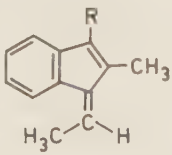
+ s=Singulett, t=Triplett, q=Quadruplett, m=Multiplett

Tabelle 7: NMR-Daten einiger heterosubstituierter Benzofulvene (in $CDCl_3$, 47 in d_6-Aceton) in δ (ppm) bezogen auf TMS als internen Standard.

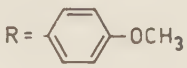
Die NMR-Daten der einzelnen Benzofulvene und ihrer Isomere sind in der Tabelle 7 zusammengefaßt. Die Zuordnung der einzelnen Signale stützt sich auf Untersuchungen von LEMPERT-SRÉTER und SOHÁR[51] an dem Äthyliden-indenderivat 59. An Stuart-Briegleb-Modellen läßt sich zeigen, daß auf Grund der planaren Struktur des Moleküls in dem Isomer 59β die Methylgruppe dem Benzolring sehr nahe kommt. Der Ringstromeffekt bewirkt eine Verschiebung des Methylsignals zu tieferen Feldern (δ=2,35 ppm) als beim Isomer α mit trans-Stellung von Methylgruppe und Benzolring (2,26 ppm).



59 α



59 β



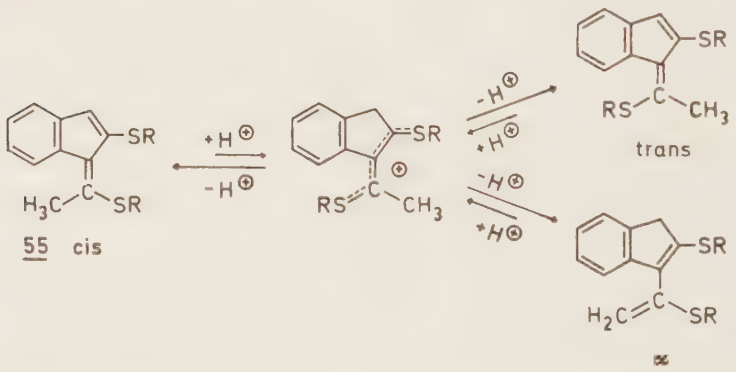
Zum Vergleich untersuchten die Autoren die cis-trans-Isomere des Propenylbenzols und konnten an Hand dieser Verbindung die Ergebnisse bestätigen. Entsprechend muß man bei den in der Tabelle 7 aufgeführten Benzofulvenen demjenigen die cis-Struktur zuordnen, dessen Methylsignal bei tieferen Feldern erscheint.

Obwohl die Benzofulvene 55a und 55b in kristalliner Form im Gegensatz zu den Derivaten 45 bis 47 viel beständiger sind, sind sie in Lösung sehr labil. Registriert man die ^{1}H-Resonanz von 55b cis in Benzol oder säurefreiem

---

51) M. LEMPERT-SRÉTER und P. SOHÁR, Acta Chim.Acad.Sci. hung. 54, 203 (1967)

Chloroform, so erhält man ein Spektrum (Abb.14), das die Struktur dieses Isomers beweist. Bereits geringste Säurespuren, wie sie in chlorierten Kohlenwasserstoffen häufig vorhanden sind, katalysieren die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den beiden geometrischen Isomeren 55b cis und 55b trans und, wie schon kurz erwähnt, einem weiteren Produkt, das als Tautomer mit Indenstruktur erkannt wurde (55b α).



Vergleicht man das NMR-Spektrum der beiden Isomere 55b cis und 55b trans (Abb.15) mit dem durch Säurezugabe entstandenen Gemisch (Abb.16), so erkennt man zusätzlich je ein Singulett bei δ=5,52 und 5,35 ppm, die den beiden Vinylprotonen des Tautomers α zuzuordnen sind. Eine Aufspaltung der Signale ist nicht zu beobachten, was im Einklang steht mit anderen Vinylsulfiden, die so kleine Kopplungskonstanten haben, daß sie oft im Spektrum nicht zu erkennen sind[52]. Das Singulett bei 3,59 ppm ist das

52) vgl. NMR-Spectra Catalog, Bd.I, Nr. 36 u. 226, Copyright Varian Associates, 1962; Dr. W. Brügel "Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution", Bd.I, S.91, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967

Resonazsignal der cyclischen Methylengruppe. Aus den Integralen ergibt sich für das dritte Produkt weiterhin das Vorhandensein von 4 Phenylprotonen und zwei Äthylmercaptogruppen. Für das Tautomer α von 55a findet man: δ=5,30 und 5,32 ppm (C=C$\underline{H}_2$), 3,53 (-C$\underline{H}_2$-), 2,24 und 2,35 ppm (2 -SC$\underline{H}_3$).

Diese Interpretation wird durch Deuterierungsversuche gestützt, die zeigen, daß es sich um ein Gleichgewicht zwischen den drei Komponenten handelt. Schüttelt man eine Deuterochloroformlösung von 55b, die eine geringe Menge Chlorwasserstoff enthält, mit schwerem Wasser, so lassen sich die Protonen am C-3 des Indenringes sowie die der C-Methylgruppe gegen Deuterium austauschen (Abb.17)

Wie an Stuart-Briegleb-Modellen der Verbindungen 55 gezeigt werden kann, ist als Ursache für die Destabilisierung des Fulvensystems nur in geringem Maße eine sterische Behinderung der Substituenten anzusehen. Da in den beiden Isomeren die Elektronenwolken der Schwefelatome sich entweder berühren oder der eine Schwefel dem Benzolring sehr nahe kommt, dürften vornehmlich elektronische Faktoren destabilisierend wirken. Durch Abstoßung der benachbarten Gruppen ist somit die planare Anordnung des Benzofulvensystems energetisch nicht begünstigt. Daß die Benzofulvenstruktur annähernd energiegleich mit der tautomeren Indenstruktur ist, zeigt die quantitative Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches. Aus der Intensität geeigneter Signale errechnet sich für 55b ein Verhältnis von ca. 25% trans, 40% cis und 35% Tautomer α. Das Homologe 55a, das dieselben Erscheinungen zeigt, isomerisiert

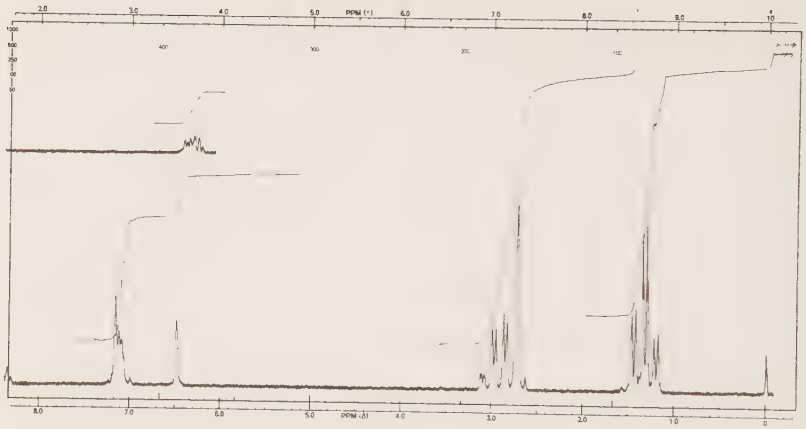


Abb. 14 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) 55b cis

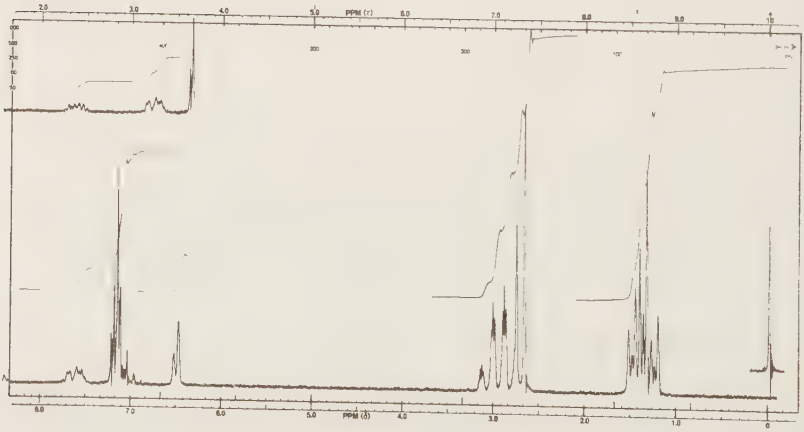


Abb. 15 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 55b cis (30%) und 55b trans (70%)

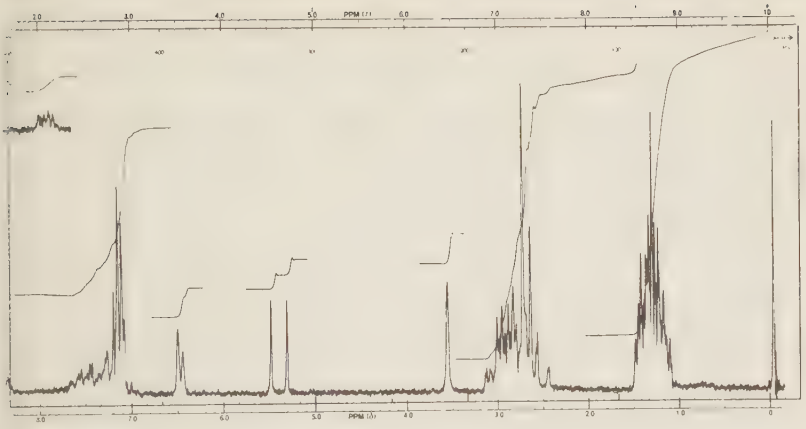


Abb. 16 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 55b nach Säurezugabe: 40% cis, 25% trans und 35% α

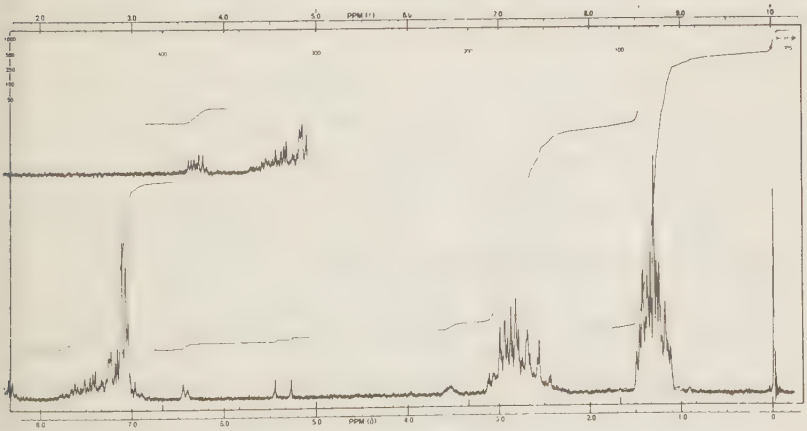
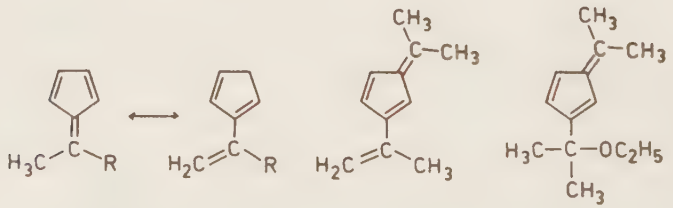


Abb. 17 : NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) von 55b cis, 55b trans und 55b α nach Deuterieren mit D_2O, Deuterierungsgrad 90%

zu einem Gemisch von ca. 25% trans, 45% cis und 30% α.

Auf Grund der ungünstigen planaren Anordnung der Moleküle 55a und 55b erwarteten wir, daß bei höherer Temperatur im NMR eine Rotation um die exocyclische Doppelbindung zu beobachten wäre. Jedoch konnte an dem Gemisch der Verbindungen 55b cis und 55b trans gelöst in Chinolin bis 180°C keine freie Drehbarkeit nachgewiesen werden.

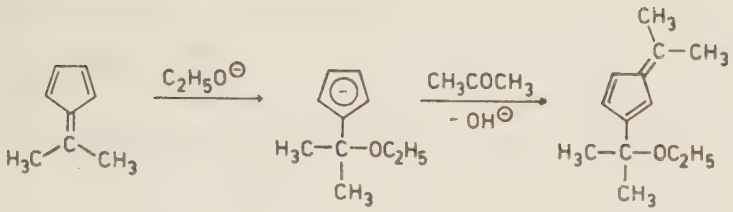
Obwohl bis heute zahlreiche Fulvene und Benzofulvene synthetisiert wurden, sind ähnliche Tautomerieerscheinungen in der Literatur nicht beschrieben. In einem Sammelreferat fordert allerdings BERGMANN[53], daß Fulvene (60) in die tautomere Form übergehen können, denn nur so wäre verständlich, daß sich Cyclopentadien mit zwei Mol Aceton in Gegenwart von Natriumäthylat zu 62 umsetzt, was aus dem Zwischenprodukt 61 durch Addition von Äthanol entstanden sein soll.



60 61 62

Da der Mechanismus dieser Reaktion nicht nachgewiesen wurde, ist eine solche Schlußfolgerung keineswegs beweisend. Die Entstehung des Produktes 62 ließe sich ebenfalls erklären, wenn man einen elektrophilen Angriff des zweiten Acetonmolekels an das durch Natriumäthylat entstandene

53) E.D. BERGMANN, Chem.Reviews 68, 63 (1968)

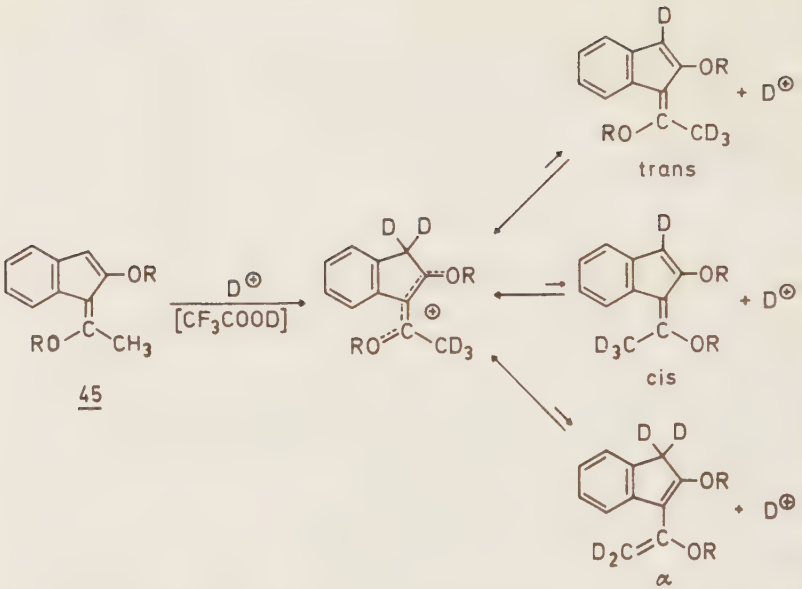


60 62

Cyclopentadienylanion annimmt.

Auf Grund der Ergebnisse an den Benzofulvenen 55 muß man erwarten, daß auch die Verbindungen 45 und 46 in die entsprechenden Tautomere übergehen können. Daß im NMR-Spektrum dieser Substanzen, gelöst in schwach saurem Chloroform,keine Signale für die Tautomere erscheinen, schließt nicht die Möglichkeit der Tautomerie aus, da ein sehr kleiner prozentualer Anteil im Spektrum nicht in Erscheinung treten würde. Jedoch sollte analog 55b durch Deuterieren ein Beweis zu erbringen sein. Da sich die Benzofulvene 45 und 46 mit wäßriger Säure zersetzen, wurden die Verbindungen in Deuterotrifluoressigsäure, in der sie in protonierter Form als Salze vorliegen, registriert. So ist z.B. bei 45a nach etwa 30 Minuten der Austausch gegen Deuterium in 3-Stellung des Indenringes fast vollständig. Auch die Intensität des C-Methylsignals bei 3,05 ppm nimmt stark ab und verschwindet im Verlauf von zwei Stunden fast vollständig (Abb.18).

Daraus muß man folgern, daß auch bei dieser Verbindung das Tautomer α am Gleichgewicht beteiligt ist. Zu dem gleichen Ergebnis kommt man, wenn das NMR-Spektrum von 46 und



zur Kontrolle auch von 55b in Deuterotrifluoressigsäure aufgenommen wird.

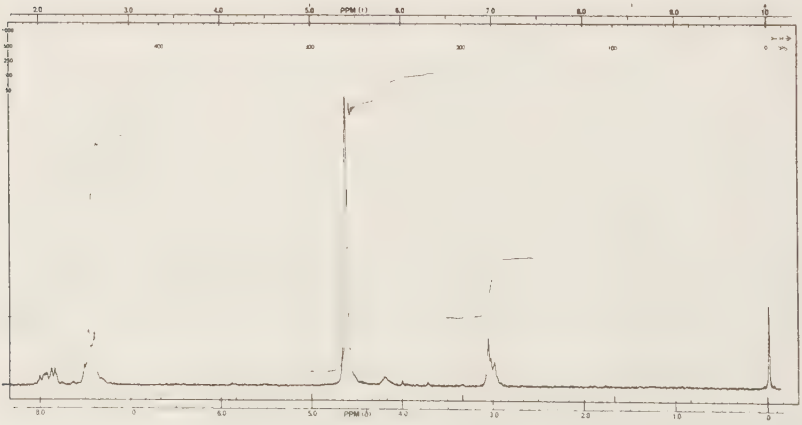


Abb. 18 : NMR-Spektrum von 2-Methoxy-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (45a) in CF_3COOD (nach 30 Min. registriert)

5. Reaktionen des Diazomethans mit C-2 substituierten 3-Acetyl-indenen

5.1. Umsetzung zu 1-Indenon-methylhydrazon-Derivaten

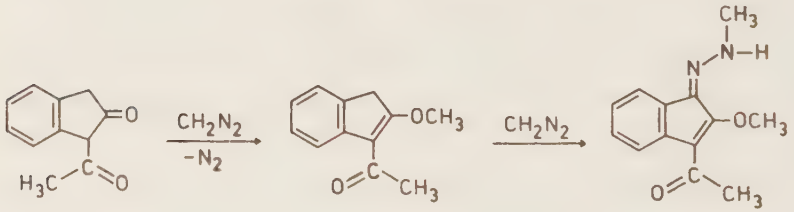
Wie im Abschnitt 3.1. schon erwähnt wurde, bereitete die Herstellung von 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) aus 1-Acetyl-2-indanon (5) und Diazomethan große Schwierigkeiten. Erst nach einer Reihe von Versuchen ließ sich der Enoläther 27a unter bestimmten Bedingungen und kurzer Reaktionszeit in einigermaßen befriedigender Ausbeute erhalten.

Anfangs wurde die Umsetzung so durchgeführt, daß 1-Acetyl-2-indanon (5) gelöst in Dioxan mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt und zwei Tage stehen gelassen wurde. Neben unumgesetztem Ausgangsstoff konnte aus der intensiv rot gefärbten Lösung ein komplexes Substanzgemisch erhalten werden, aus dem durch präparative Schichtchromatographie die Isolierung einer roten, kristallinen Verbindung gelang.

Aus dem Massenspektrum und der Elementaranalyse ergibt sich für diese Substanz eine Summenformel von $C_{13}H_{14}N_2O_2$. Demnach muß sich 1-Acetyl-2-indanon (5) mit zwei Mol Diazomethan unter Abspaltung von nur einem Mol Stickstoff umgesetzt haben. Primär dürfte sich in einer normalen Methylierungsreaktion der Enoläther 27a gebildet haben, der mit einer zweiten Molekel Diazomethan unter Erhalt von Stickstoff zu der isolierten roten Verbindung

weiterreagiert. Daß diese Annahme richtig ist, läßt sich dadurch zeigen, daß sich 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) unmittelbar mit Diazomethan zu dieser Verbindung umsetzen läßt. Obwohl im IR-Spektrum bei 3,00 μ (3333 cm^{-1}) eine ν_{NH}-Bande erscheint, kann aus dem Fehlen einer isolierten Carbonylbande im IR, dem Kernresonanzspektrum (Abb.20) und der roten Farbe die Bildung eines Pyrazolins durch 1,3-dipolare Addition von Diazomethan an die aktivierte Doppelbindung des Enoläthers 27a ausgeschlossen werden, wie es an zahlreichen Beispielen in der Literatur beschrieben ist[54].

Wir postulierten als Arbeitshypothese für die erhaltene Verbindung die Struktur 63, die mit den spektroskopischen Daten sehr gut in Einklang steht und später auf chemischem Wege bewiesen werden konnte (Abschnitt 5.3.).



5 27a 63

Das NH-Proton der sehr beständigen Verbindung 63 ist schwach sauer und bedingt die Löslichkeit in verdünnten Laugen. Diese Dissoziationstendenz erklärt sich aus der

54) B. EISTERT, M. REGITZ, G. HECK und H. SCHWALL in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4.Auflage, Bd.X/4,S.813, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968

Resonanzstabilisierung des gebildeten Anions (Abb.19).

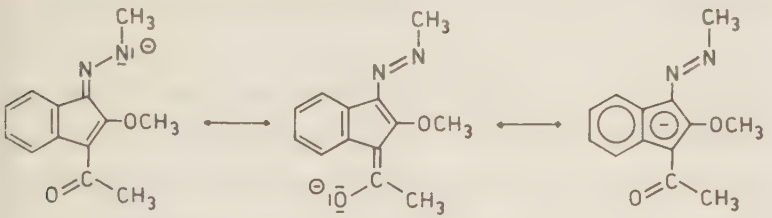


Abb. 19

Das NMR-Spektrum von 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63) (Abb.20) zeigt bei δ =2,48 ppm ($C\underline{H}_3CO$-) und bei 4,15 ppm (-$OC\underline{H}_3$) je ein Singulett, während das Resonanzsignal der Methylaminogruppe durch Kopplung (J= 4 Hz)

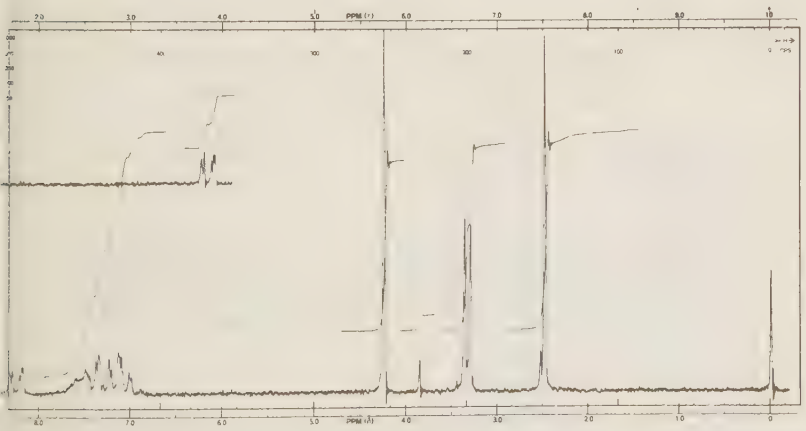
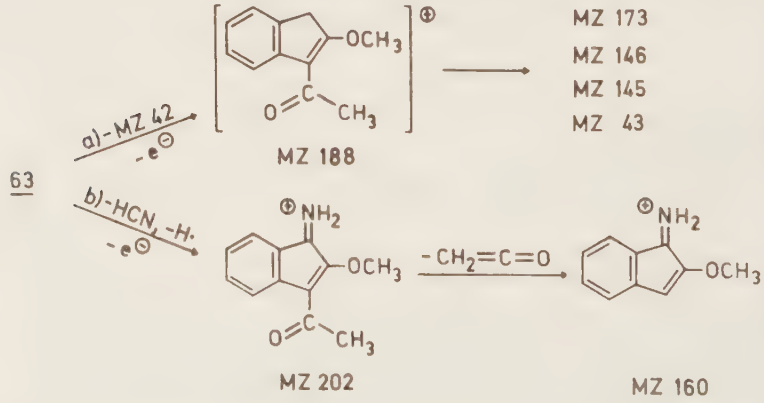


Abb. 20 : NMR-Spektrum von 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63) in $CDCl_3$
Die zusätzlich auftretenden Signale geringer Intensität werden später erörtert.

mit dem NH-Proton zu einem Dublett aufgespalten ist[55]. Beim Schütteln einer Deuterochloroformlösung mit schwerem Wasser tauscht das NH-Proton gegen Deuterium aus, wodurch das Signal der Methylaminoprotonen zu einem Singulett wird und das NH-Signal bei 7,6 ppm verschwindet. Wie bei anderen 3-Acetyl-inden-Derivaten (Abschnitt 3.2.) ist das Phenylproton H-4 um etwa 1 ppm gegenüber den anderen Ringprotonen zu tieferen Feldern verschoben.

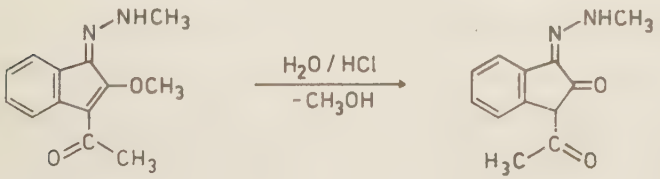
Im Massenspektrum findet man neben dem Molekülpeak MZ 230 und den uncharakteristischen, aber in sehr hoher Intensität auftretenden Bruchstücken mit einer Masse unterhalb 45 einen intensiven Peak bei MZ 188. Bei diesem Bruchstück muß es sich um das 2-Methoxy-3-acetyl-inden-



55) Durch Wasserstoffbrückenbindung des NH-Protons mit der Methoxygruppe wird vermutlich die Austauschgeschwindigkeit herabgesetzt, so daß eine Aufspaltung des Methylsignals zu beobachten ist. Vgl. D. MARTIN, A. WEISE und H.-J. NICLAS, Angew.Chem. 79, 642 (1967)

Kation handeln, das durch Abspaltung eines Bruchstücks der elementaren Zusammensetzung CH_2N_2 aus der Ausgangsverbindung entsteht, denn man findet alle weiteren Bruchstücke in etwa gleicher Intensität, wie sie auch im Massenspektrum (Abb.3) des 2-Methoxy-3-acetyl-indens (27a) auftreten. In geringerem Maße wird 63 vermutlich auch entsprechend Weg b abgebaut.

Neben den diskutierten spektroskopischen Daten wurden zur weiteren Erhärtung der vorgeschlagenen Struktur 63 einige chemische Reaktionen durchgeführt. Um die Hydrazongruppierung nachzuweisen, wollte ich aus 63 Methylhydrazin abspalten. Nach der Methode von HERSHBERG[56] mit Brenztraubensäure/Eisessig wurde 63 jedoch nur zum 3-Acetyl-1,2-indandion-1-methylhydrazon (64) hydrolysiert. Diese Reaktion gelingt auch schon durch kurzes Erhitzen von 63 in wäßriger, äthanolischer Salzsäure.



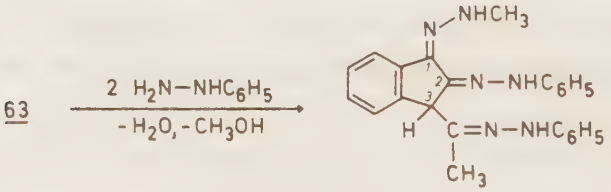
63 64

Die rötlichgelbe Substanz 64 löst sich in verdünnten Mineralsäuren und in Natriumbikarbonatlösung. Wie andere 1,3-Diketone, die in der Enolform vorliegen können, gibt

56) E.B. HERSHBERG, J.org.Chemistry, 13, 542 (1948)

sie mit Eisen(III)chlorid eine dunkelgrüne Farbreaktion. Die formulierte Struktur wird auch durch das IR-Spektrum mit einer ν_{NH}-Bande bei 3,12 µ (3205 cm^{-1}) und einer breiten Carbonylbande bei 6,11 µ (1637 cm^{-1}) gestützt.

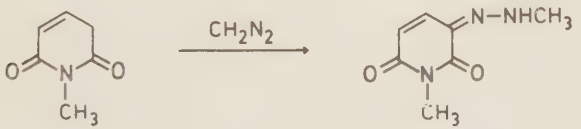
Um das Strukturelement eines vinylogen Esters in dem Molekül 63 nachzuweisen, erschien es zweckmäßig, 63 mit Phenylhydrazin in das entsprechende Pyrazol zu überführen. Jedoch wurde, allerdings mit einem großen Überschuß an Phenylhydrazin, 1-Methylhydrazono-3-acetyl-2-indanon-bis-phenylhydrazon (65) erhalten.



65

Die nur hellgelbe Farbe deutet darauf hin, daß diese Verbindung nicht in der Struktur eines 1-Indenon-methylhydrazons wie 63 vorliegt. Durch das NMR- und das IR-Spektrum läßt sich die Struktur 65 beweisen. Bei δ=4,93 ppm findet man im NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) das Singulett eines einzelnen Protons, das nur das Resonanzsignal des H-3-Protons sein kann, da es durch Deuterieren der Verbindung nicht verschwindet. Das IR-Spektrum zeigt drei nicht sehr scharfe ν_{NH}-Banden bei 3,04, 3,08 und 3,15 µ (3289, 3247, 3175 cm^{-1}).

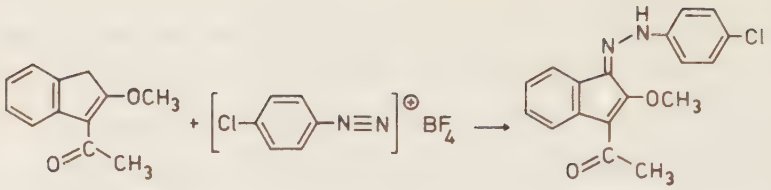
Bei der Bildung von 63 aus 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) handelt es sich um eine neuartige Reaktion des Diazomethans. Während analoge Umsetzungen von aromatischen Diazoniumsalzen mit CH-aciden Verbindungen in großer Zahl beschrieben wurden[57], sind vergleichbare Reaktionen von Diazoalkanen bisher kaum beobachtet worden. Die wenigen Beispiele betreffen hauptsächlich 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen[58]. Jedoch berichteten NESNOW und SHAPIRO[59] nur wenig später, nachdem eine Kurzmitteilung[60] über unsere Ergebnisse auf diesem Gebiet erschienen war, über eine ähnliche Kupplungsreaktion. Bei der Methylierung von 6-Hydroxy-2-pyridon isolierten sie als Nebenprodukt eine gelbe Verbindung der Struktur 67, die aus 66 durch erneute Reaktion mit Diazomethan gebildet wird.



66 67

In ihrem Ergebnis entspricht die Reaktion des Diazomethans zum Methylhydrazon 63 der Kupplung aromatischer Diazoniumsalze mit CH-aciden Verbindungen zu den entsprechenden Arylhydrazonen, wie auch aus der Bildung von 68

57) E. ENDERS in l.c. 54), Bd. X/3, S. 490 (1965)
58) E. MÜLLER in l.c. 54), Bd. X/2, S. 777 (1967)
Th. SEVERIN, Angew.Chem. 70, 745 (1958)
59) S. NESNOW und R. SHAPIRO, J.org.Chemistry 34, 2011 (1969)
60) K. HARTKE und W. UHDE, Tetrahedron Letters (London) 1969, 1967



27a 68

mit p-Chlorbenzoldiazonium-fluoroborat zu ersehen ist.

Die Reaktion des Enoläthers 27a mit Diazomethan ist auch auf andere 3- Acetyl-indene übertragbar. So lassen sich ebenfalls der Thioenoläther 35 und das Enamin 39a zu den entsprechenden Methylamino-azabenzofulvenen (69 und 70) umsetzen. Die Strukturen dieser ebenfalls roten Ver-

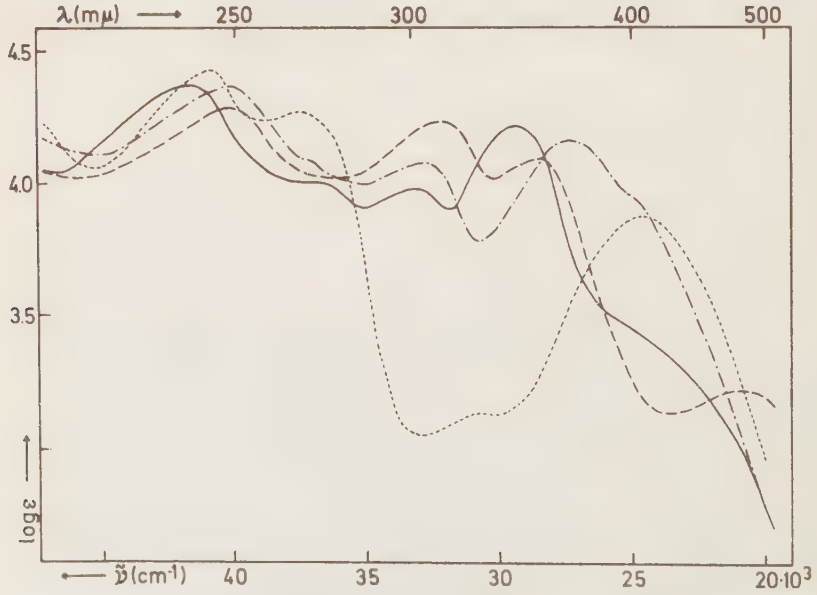
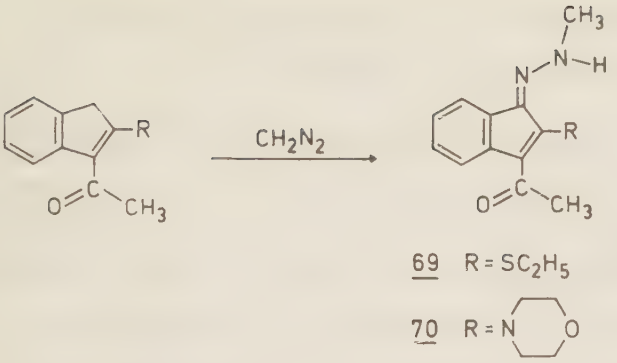


Abb. 21 : UV-Spektren von 63 (————), 69 (—·—·—·), 70 (— — — —) und 72 (·····) in Cyclohexan



69 R = SC_2H_5

70 R = N O

bindungen ergeben sich aus den IR- und NMR-Spektren (Tab.7) sowie der UV-Absorption (Abb.21), die der von 63 ähnlich ist.

Nr.	NMR-Spektren ($CDCl_3$), δ(ppm) TMS intern					Charakterist. IR-Banden (KBr) in μ
	CH_3CO-	-$NHCH_3$	-NH-	H-4	R	
63	2,48	3,32+	7,6 ++	8,24	4,26(-OCH_3)	3,00(NH);6,19; 6,56;7,15;7,77
69	2,73	3,38+	7,55++	7,94	3,28(-SCH_2-)	3,07(NH);6,22; 6,49;7,15;7,84
70	2,45	3,31+	7,45++	7,75		3,04(NH);6,14; 6,52;7,15;7,92

+ Dublett, J= 4 Hz

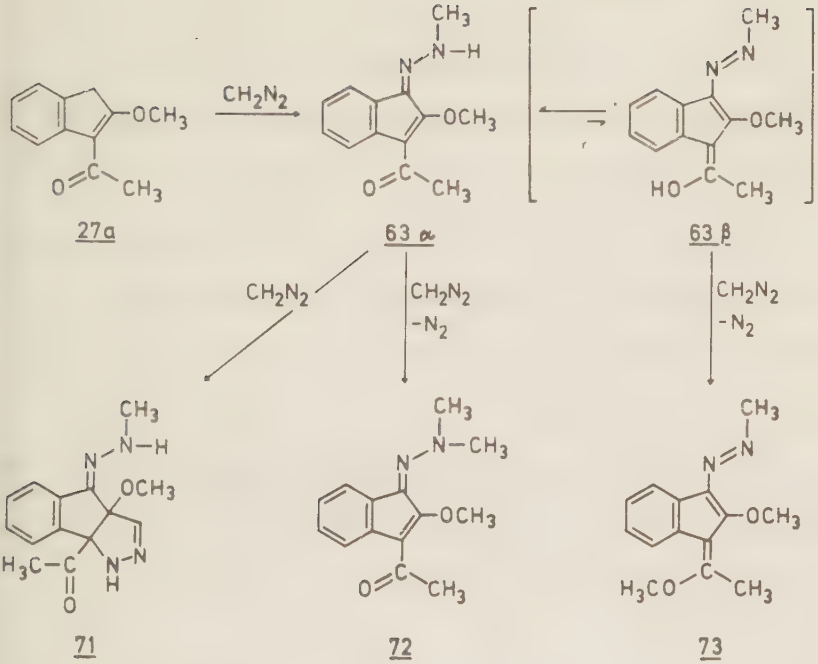
++ Breites Signal; ungefähre Angaben, da es z.T. unter das Aromatenmultiplett fällt.

Tabelle 8 : Am C-2 substituierte 3-Acetyl-indenon-methyl-hydrazone

5.2. Sekundärprodukte der Umsetzung von 2-Methoxy-3-acetyl-inden mit Diazomethan

Da die Isolierung von 63 in reiner Form aus der Umsetzung von 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Diazomethan große Schwierigkeiten bereitet, ist es günstiger, wenn man den Enoläther 27a direkt in die Reaktion einsetzt. Bei mehrtägigem Stehenlassen in Dioxan/Äther reagiert 27a mit Diazomethan (ca. 1,25 Mol) unter Bildung der Verbindung 63, die mit Lauge ausgeschüttelt und durch Ansäuern der wäßrigen Phase mit Essigsäure ausgefällt werden kann (83% Ausbeute). Beim Einengen der zurückbleibenden organischen Phase scheiden sich aus dem öligen Rückstand Kristalle ab (ca. 2% Ausbeute), die IR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben (siehe Abschnitt 5.3.) als ein Gemisch von 4-Methoxy-5-methylhydrazono-10-acetyl-indeno-[1,2-c]Δ^2-pyrazolin (71) und 2-Methoxy-3-methylazo-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (73) identifiziert wurden. Hieraus läßt sich 71 mit verdünnter Salzsäure herauslösen, während dabei 73 zu 63 entmethyliert wird. Der nach dem Abtrennen von 71 und 73 verbleibende ölige Rückstand liefert nach Chromatographie an einer Kieselgelsäule eine sehr geringe Menge an 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-dimethylhydrazon (72). Die Ausbeute des Pyrazolinderivates 71 läßt sich auf etwa 10% steigern, wenn man 63 unmittelbar mit Diazomethan umsetzt.

Die Isolierung dieser Nebenprodukte zeigt, daß das Azabenzofulven 63 nicht Endprodukt der Reaktionskette ist.



Die Verbindung kann sich vielmehr auf drei unterschiedlichen Wegen mit einer weiteren Molekel Diazomethan umsetzen. Die Bildung der Methylierungsprodukte 72 und 73 läßt sich ohne weiteres erklären, wenn man annimmt, daß 63α mit der tautomeren Fulvenstruktur 63β im Gleichgewicht steht und somit sowohl am Stickstoff als auch am Sauerstoff methyliert werden kann. Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen, die sich auf einem anderen Wege in höheren Ausbeuten herstellen lassen, werden im Abschnitt 5.3. behandelt.

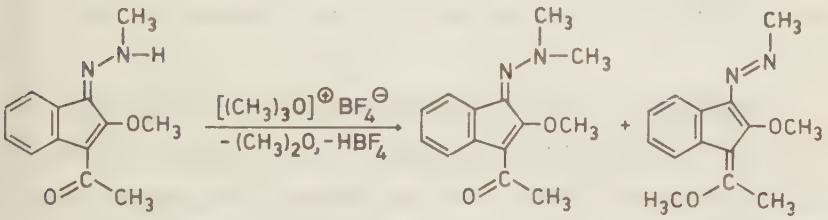
Die Bildung des Δ^2-Pyrazolinderivates 71 erfolgt durch

1,3-dipolare Addition an die durch Konjugation mit der Carbonylgruppe aktivierte Doppelbindung. In der Regel greift das nucleophile Diazokohlenstoffatom an die positivere ß-Stellung des ungesättigten Sytems an[54], d.h. an dem C-2 der Ausgangsverbindung. Wie in den meisten Fällen wird auch hier das durch Umlagerung entstandene Δ^2-Pyrazolinderivat isoliert, das erwartungsgemäß farblos ist. Im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) findet man je ein Singulett bei δ=2,08 ppm ($C\underline{H}_3CO$-), bei 3,10 und 3,22 ppm ($-O\underline{CH}_3$ bzw. $-NH\underline{CH}_3$). Das Resonanzsignal der NH-Protonen sowie das des olefinischen Protons fällt unter das Aromatenmultiplett. Charakteristische Absorptionen im IR sind eine scharfe ν_{NH}-Bande bei 3,02 µ (3311 cm^{-1}) mit einer Schulter bei 3,00 µ und die einer nicht konjugierten Carbonylgruppe bei 5,84 µ (1712 cm^{-1}).

5.3. Methylierung von 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon

Die sekundäre Aminogruppe in 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63) ist in ihrer Basizität sehr stark abgeschwächt, da das freie Elektronenpaar dieses Stickstoffatoms an der Mesomerie des Fulvensystems teilhat. So gelingt eine Methylierung der Verbindung nur mit dem starken Alkylierungsmittel Trimethyloxonium-fluoroborat, und die anschließende Deprotonierung des resultierenden Salzes mit Äthyl-diisopropylamin liefert eine dunkelrot gefärbte

Lösung. Beim Abdampfen des Lösungsmittels scheiden sich aus dem öligen Rückstand gelbe Kristalle ab, die als das C-Methylierungsprodukt 73 erkannt wurden. Aus dem abfiltrierten Öl lassen sich mit Lauge etwa 13% Ausgangsstoff extrahieren, während die anschließende chromatographische Reinigung an Kieselgel die am Stickstoff methylierte Verbindung 72 liefert. Die beiden Methylierungsprodukte 72 und 73 lassen sich zu je 35% isolieren.



63 72 73

Die recht beständige Verbindung 73 ist wie die anderen analogen Benzofulvene (z.B. 45a) gelb. Neben einer Absorptionsbande bei 252 mμ findet man im UV-Spektrum (in Cyclohexan) weitere bei 327 mμ und 383 mμ. Diese beiden Maxima sind nur um 16 mμ gegenüber denen der Verbindung 45a bathochrom verschoben. Die Struktur von 73 wird durch das NMR-Spektrum (in $CDCl_3$) bestätigt. Man findet jeweils ein Singulett bei δ=2,45 ppm (=C-CH_3), 3,80 und 3,88 ppm (2 -OCH_3) und 4,38 ppm (=N-CH_3). Die Phenylprotonen H-4 (bei 8,12 ppm) und H-7 (7,91 ppm) sind gegeüber den anderen Ringprotonen H-5 und H-6 (ca. 7,12 ppm) auf Grund des Anisotropieeffektes der exocyclischen C=C- und N=N-Doppelbin-

dung zu tieferen Feldern verschoben. Durch Salzsäure wird 73 in der Kälte sofort zu 63 entmethyliert.

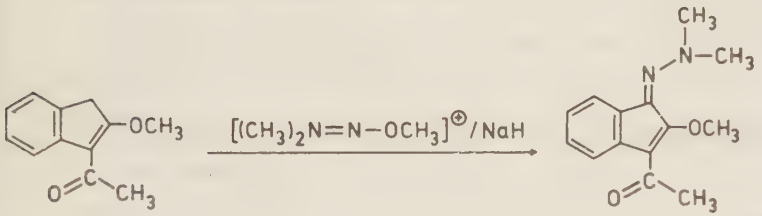
Das Azabenzofulvenderivat 72 bildet wie 63 rote Kristalle, für die wir eine ähnliche UV-Absorption erwarteten. Wie man an dem Spektrum (Abb.21) erkennen kann, ist dies jedoch nicht der Fall. Das viel intensivere Maximum der längstwelligen Absorption liegt ähnlich wie für 63 bei 406 mμ; die sehr starke Bande von 63 bei 340 mμ erscheint nicht im Spektrum von 72. Es ist uns nicht möglich, dieses unterschiedliche Verhalten im UV befriedigend zu erklären.

Analytische und NMR-spektroskopische Daten bestätigen jedoch die für 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-dimethylhydrazon (72) formulierte Struktur. Wie zu erwarten ist, zeigen die Resonanzsignale von Acetyl- und Methoxygruppe die gleiche chemische Verschiebung wie in 63; die beiden Methylgruppen am Stickstoff geben bei δ=3,12 ppm zusammen ein Singulett.

Die Struktur der Verbindung 72 läßt sich zusätzlich durch eine unabhängige Synthese beweisen, die ihrerseits die für 63 abgeleitete Struktur sichert. HAFNER und Mitarbeiter[61] stellten aus Cyclopentadien-natrium und Trimethyl-nitrosimmonium-methylsulfat Dimethylamino-azafulven dar. Analog sollte sich auch das Indenderivat 27a zum Azabenzofulven umsetzen lassen. Da jedoch eine Selbstkondensation des Natriumsalzes von 27a zu erwarten ist, wird 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) mit Trimethyl-nitrosimmonium-methylsulfat bei -50° bis -20°C in Gegenwart von

61) K. HAFNER, G. SCHULZ und K. WAGNER, Liebigs Ann.Chem. 678, 45 (1964)

Natriumhydrid umgesetzt. Aus dem resultierenden komplexen Gemisch, das zum größten Teil ätherunlöslich ist, läßt sich durch chromatographische Reinigung an Kieselgel 72 in 6-proz. Ausbeute isolieren.



27a 72

Die auf diesem Wege hergestellte Substanz gibt mit dem Methylierungsprodukt 72 keine Schmelzpunktsdepression und zeigt dieselbe IR-Absorption.

Die NMR-Spektren der verschiedenen Indenon-hydrazone wurden schon diskutiert. Es muß abschließend noch erwähnt werden, daß bei den Verbindungen 63, 69 und 72 die einzelnen Signale ein zweites Mal mit geringerer Intensität auftreten. Weder durch Umkristallisieren noch durch chromatographische Reinigung gelang es, das anfänglich vermutete Nebenprodukt zu entfernen, so daß es sich offensichtlich um ein Isomer handelt. Der Anteil ist bei 72 mit 4% und 63 mit 8% gering, während 69 mit 15% deutlich das Vorliegen des anderen Isomers zeigt. Die Tatsache, daß 63 mit Diazomethan sowohl am Stickstoff als auch am Sauerstoff methyliert wird, läßt für 63 und 69 ein Tautomeregleichgewicht möglich erscheinen. Dies kann jedoch nicht der Fall sein,

da in der Enolform (63ß) die Resonazsignale der Alkylgruppen im NMR eine ähnliche Verschiebung wie in dem Benzofulven 73 haben müßten.

Wie an Phenyl- und Methylhydrazonen beobachtet wurde[62], können auch bei den Derivaten des Indenon-hydrazons die syn- (Methylaminogruppe cis zum C-2) und anti-Isomere auftreten (Abb.22). Man muß annehmen, daß in 63 und 69 die syn-Anordnung energetisch günstiger ist. In diesem Isomer kann sich nach Aussage von Stuart-Briegleb-Modellen eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden, wofür auch die im

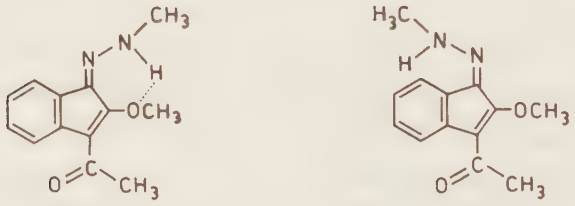


Abb. 22

NMR-Spektrum beobachtete Aufspaltung des Aminomethylsignals, bedingt durch eine geringe Austauschgeschwindigkeit des NH-Protons, spricht[55]. Das Orbital des freien Elektronenpaares am Stickstoff steht bei dieser Anordnung parallel zur C=N-Doppelbindung und kann mit den π-Elektronen überlappen. Das zu einem geringeren Anteil vorhandene anti-Isomer unterscheidet sich im NMR besonders durch die Lage des Protonensignals des C-2 Substituenten (Tabelle 9).

Für das Dimethylhydrazonderivat 72, das keine Wasser-

---

62) G.J. KARABATSOS und R.A. TALLER, Tetrahedron 24, 3557 (1968) und hier zitierte frühere Arbeiten.

Nr.	Isomer	CH_3CO-	>NCH_3	C-2 Substituent
63	syn	2,49	3,34	4,26 (-OCH_3)
	anti	2,53	3,34	3,86
69	syn	2,73	3,40	3,28 u. 1,30 (q. und t. -SC_2H_5)[+]
	anti	2,70	3,39	2,73 u. 1,23
72	syn	2,52	3,12	4,25 (-OCH_3)
	anti	2,57	3,35	3,64

[+] q. = Quadruplett, t. = Triplett

Tabelle 9 : NMR-Spektren (in $CDCl_3$) der Indenon-hydrazone 63, 69 und 72, δ(ppm), TMS als interner Standard

stoffbrückenbindung ausbilden kann, läßt sich nicht abschätzen, welche Struktur günstiger ist. Da jedoch die Verschiebungswerte der Protonen des Hauptproduktes denen der syn-Isomere von 63 und 69 ähneln, bzw. die des Nebenproduktes denen der anti-Isomere, dürfte auch bei dieser Verbindung die syn-Form als Hauptkomponente vorhanden sein.

6. Zusammenfassung

Aus 1-Acetyl-2-indanon (5) wurden mit Methyl(oder phenyl)hydrazin die 8H-Indeno[2,1-c]pyrazole 6 hergestellt und die Struktur von 6b durch eine unabhängige und eindeutige Synthese bewiesen. Aus den durch Alkylierung von 6 erhaltenen Pyrazoliumsalzen 15 ließen sich mit Kalilauge die Indeno[2,1-c]pyrazole 17 als Vertreter einer neuen Gruppe von Pseudoazulenen darstellen. Die Eigenschaften dieser Verbindungen wurden näher untersucht und u.a. am Beispiel einer Acylierung die Möglichkeit elektrophiler Substitutionsreaktionen am C-8 aufgezeigt.

In Fortführung dieser Untersuchungen haben wir als Ausgangsstoffe für einige heterosubstituierte Benzofulvene verschiedene am C-2 substituierte 3-Acetyl-indene synthetisiert. Dabei lieferte die Umsetzung von 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Schwefel- und Chlorwasserstoff unerwarteterweise ein Derivat des 2,6,9-Trithiabicyclo[3,3,1]nona-3,7-diens (29), dessen Struktur aufgeklärt werden konnte. Eingehend wurde die bei den 2-Dialkylamino-3-acetyl-indenen (39) auftretende Tautomerie NMR-spektroskopisch untersucht.

Durch Alkylierung der C-2 substituierten 3-Acetyl-indene (37, 38, 39) und durch Reaktion von 1-Acetyl-2-indanon (5) mit Phosgen bzw. Mercaptanen wurden eine Reihe heterosubstituierter Benzofulvene (40, 41, 42, 43 und 44) synthetisiert und in ihren Eigenschaften untersucht.

Dabei zeigte sich, daß eine Umwandlung der geometrischen Isomere durch Säurekatalyse möglich ist. Ferner kann, wie Deuterierungsversuche ergaben, das Benzofulvensystem je nach Art der Substituenten mehr oder weniger leicht durch Wanderung der Doppelbindung aufgehoben werden.

In diesem Zusammenhang wurden aus Indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49) und Alkoholen die Kohlensäurediester 52 dargestellt. Die beobachtete Isomerie dieser Verbindungen wurde NMR-spektroskopisch untersucht und auf eine Rotationsbehinderung einer C-C-Einfachbindung zurückgeführt.

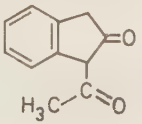
Schließlich haben wir eine neuartige Kupplungsreaktion des Diazomethans gefunden, das mit 2-Methoxy-3-acetylinden (27a) zu dem Aminomethyl-azabenzofulven 63 reagiert. Diese unerwartete Umsetzung, die auch auf andere C-2 substituierte 3-Acetyl-indene (35, 39b) übertragen werden konnte, wurde durch spektroskopische Untersuchungen und weitere Reaktionen abgesichert. So konnte das Kupplungsprodukt 63 des Diazomethans mit 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) am Sauerstoff (73) und am Stickstoff (72) methyliert und die Struktur des letzteren durch eine unabhängige Synthese bewiesen werden.

Praktischer Teil

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten der Firma Perkin-Elmer (PE 221 und PE 237), die UV-Spektren mit dem Zeiss PMQ II und die NMR-Spektren mit den Spektrometern A-60 und A-60 A der Varian Associates aufgenommen. Die NMR-Daten in ppm sind auf die δ-Skala bezogen, TMS als interner Standard. Die angegebenen Schmelzpunkte (Linströmblock) sind nicht korrigiert.

In einigen Fällen wurden die Analysen mit dem automatischen "CHN-Analyzer" der Firma Hewlett-Packard durchgeführt, so daß nur die Endergebnisse angegeben sind.

1. 1-Acetyl-2-indanon (5)[8)]

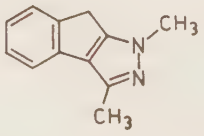


In einen 1l Dreihalskolben mit Rührer (mit breiter Teflonscheibe), Gaseinleitungsrohr und einem durch Watte lose verschlossenen Auslaßrohr werden 332 g (3,8 Mol) wasserfreier Essigsäureäthylester gegeben. Unter Eiskühlung leitet man in einem kräftigen Strom trockenes Bortrifluorid ein. Sobald die ersten Kristalle erscheinen, wird in mäßigem Strom Bortrifluorid auf die Oberfläche geblasen, bis die Lösung gesättigt ist (trockene Kristalle). Man ersetzt das Einleitungsrohr durch einen Tropftrichter und gibt innerhalb von vier Minuten unter sehr guter Eiskühlung und kräftigem Rühren eine Lösung von 165 g 2-Indanon (1,25 Mol)[63)] in 256 g (2,5 Mol) Essigsäureanhydrid hinzu. Man rührt noch 30 Min. bei 0°C und

63) Organic Synthesis, Bd. 41, S. 53, Herausg.: J.D. Roberts, John Wiley and Sons, Inc., New York-London 1961

läßt dann vier Stunden bei Raumtemperatur stehen. Die Reaktionsmischung wird in eine Natriumacetatlösung (380 g Na-acetat·$3H_2O$ in 1,25 l Wasser) gegossen, 30 Min. am Rückfluß erhitzt und anschließend der Essigsäureäthylester abdestilliert. Nach dem Erkalten saugt man die Kristalle und den festen Bodensatz ab und wäscht mit Wasser sowie ges. $NaHCO_3$-Lösung. Den pulverisierten Rückstand extrahiert man mit Äther 72 Std. in einer Soxhlet-Apparatur. Nach dem Eindampfen erhält man einen braunen Rückstand, der sich, fein pulverisiert, innerhalb von 6 Std. in mehreren Anteilen aus einem 500 ml Rundkolben in einen Retortenbügel (Ø 29 cm) sublimieren läßt (bei 0,02 Torr, Ölbadtemperatur 120-135°C). Verunreinigte Anteile werden ein zweites Mal sublimiert.
Man erhält 105 g (48% d.Th.) farblose Kristalle, die aus Äthanol umkristallisiert werden. Schmp. 124°C.

2. 1,3-Dimethyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6a)



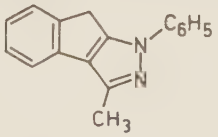
10,5 g (0,06 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) werden mit 3,7 g (0,08 Mol) Methylhydrazin in 60 ml Äthanol 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Man dampft im Vakuum ein. Den öligen Rückstand löst man in Äther und extrahiert zweimal mit 100 ml 1n Salzsäure. Aus den vereinigten wäßrigen Auszügen werden mit Natronlauge fast farblose Kristalle ausgefällt, die sich aus Äthanol/Wasser umkristallisieren lassen.
Farblose Nadeln, Schmp. 134°C.
Ausbeute: 9,8 g Rohprodukt, Schmp. 127-130°C (90% d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{12}N_2$ (184,2)

3,433 mg Substanz: 9,818 mg CO_2, 1,958 mg H_2O
3,916 mg Substanz: 0,560 ml N_2 (712,5 Torr, 28,2°C)
Ber.: C 78,23 H 6,57 N 15,21
Gef.: C 78,04 H 6,38 N 15,20

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,9-7,4 (m, 4 Ringprotonen), 3,32 (s, $-C\underline{H}_2-$), 2,70 (s, $>N-C\underline{H}_3$), 2,40 (s, $=C-C\underline{H}_3$)

3-Methyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6b)



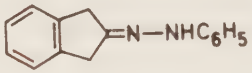
8,7 g (0,05 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) werden mit 7,5 g (0,075 Mol) Phenylhydrazin in 50 ml Äthanol 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml 1n Salzsäure wird zweimal mit 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Methylenchloridauszüge werden mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Den rotbraunen Rückstand wäscht man mit Äthanol, bis die Kristalle fast farblos sind.
Farblose Nadeln, Schmp. 138°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 8,5 g Rohprodukt, Schmp. 131-134°C (69% d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{14}N_2$ (246,3)

4,075 mg Substanz: 12,354 mg CO_2, 2,040 mg H_2O
2,784 mg Substanz: 0,281 ml N_2 (725,0 Torr, 26,1°C)
Ber.: C 82,90 H 5,73 N 11,37
Gef.: C 82,73 H 5,60 N 10,99

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,0-7,8 (m, 9 Ringprotonen), 3,77 (s, $-C\underline{H}_2-$), 2,51 (s, $-C\underline{H}_3$).

3. 2-Indanon-phenylhydrazon (11)

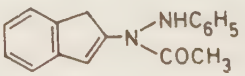


Zu einer Lösung von 5,25 g (0,04 Mol) 2-Indanon in 10 ml Äthanol gibt man unter Rühren 4,4 g (0,04 Mol) Phenylhydrazin in etwa 10 ml 30-proz. Essigsäure. Unter Selbsterwärmung bildet sich innerhalb weniger Minuten ein Kristallbrei, der nach dem Erkalten abgesaugt wird. Aus Äthanol umkristallisiert, erhält man hellgelbe Blättchen, Schmp. 117°C.
Die Verbindung ist instabil und kann nur einen Tag unzersetzt aufbewahrt werden.
Ausbeute: 7,4 g Rohprodukt (90% d.Th.).
Analyse: $C_{15}H_{14}N_2$ (222,3)

4,276 mg Substanz: 12,667 mg CO_2, 2,466 mg H_2O
3,430 mg Substanz: 0,383 ml N_2 (733,0 Torr, 26,7°C)
Ber.: C 81,05 H 6,35 N 12,60
Gef.: C 80,84 H 6,45 N 12,27

IR-Spektrum (in CH_2Cl_2): ν_{NH}=2,98 µ (3360 cm^{-1}).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,75-7,3 (m, 9 Ringprotonen), 6,70 (s, -N<u>H</u>-), je ein Triplett (J=2 Hz) bei 3,75 und 3,38 (2 -C<u>H</u>$_2$-).

4. 2-(N-Acetyl-N'-phenylhydrazino)-inden (13)



Zu einer Lösung von 4,5 g (0,02 Mol) 2-Indanon-phenylhydrazon (11) in 100 ml absolutem Äther gibt man 2,5 g (0,025 Mol) Triäthylamin und anschließend tropfenweise

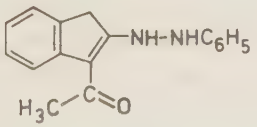
unter Rühren 2 g (0,025 Mol) Acetylchlorid in 10 ml abs. Äther und läßt 2 Std. bei Raumtemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser durchgeschüttelt, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der z.T. kristalline Rückstand wird mit Äther gewaschen und aus Äthylenchlorid umkristallisiert.
Farblose Nadeln, Schmp. 170°C.
Ausbeute: 2,0 g Rohprodukt (38% d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{16}N_2O$ (264,3)

3,751 mg Substanz: 10,612 mg CO_2, 2,068 mg H_2O
3,310 mg Substanz: 0,317 ml N_2 (729,0 Torr, 28°C)
Ber.: C 77,25 H 6,10 N 10,60
Gef.: C 77,20 H 6,17 N 10,42

IR-Spektrum (KBr): ν_{NH}=3,11 µ (3215 cm^{-1}), $\nu_{C=O}$=6,04 µ (1656 cm^{-1})
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,65-7,5 (m, 9 Ringprotonen, 6,40 (s, =C<u>H</u>-), 6,23 (s, -N<u>H</u>-), 3,95 (s, -C<u>H</u>$_2$-), 2,30 (s, -C<u>H</u>$_3$)

<u>5. 2-Phenylhydrazino-3-acetyl-inden (14)</u>



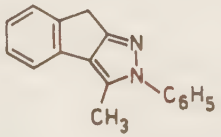
940 mg (0,005 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (<u>27a</u>) werden mit 800 mg (ca. 0,0075 Mol) Phenylhydrazin in 5 ml Äthanol 1 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten werden die gebildeten Kristalle abgesaugt, mit wenig Äther gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert.
Farblose Nadeln, Schmp. 164°C (Zers.).
Ausbeute: 440 mg Rohprodukt, Schmp. 163°C (35% d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{16}N_2O$ (264,3)

Ber.: C 77,25 H 6,10 N 10,60
Gef.: C 77,23 H 6,05 N 10,61

IR-Spektrum (KBr): ν_{NH}=3,08 μ (3250 cm^{-1}) und 3,16 μ (3165 cm^{-1})
NMR-Spektrum (d_5-Pyridin): 11,62 (s, -NH-), 8,87 (s, -NH-), 6,85-7,6 (m, 9 Ringprotonen), 3,75 (s, $-CH_2-$), 2,53 (s, $-CH_3$).

6. 3-Methyl-2-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (7b)



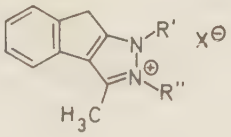
1,26 g (0,005 Mol) 2-Phenylhydrazino-3-acetyl-inden (17) werden in Phosphoroxychlorid 3 Std. bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man hydrolysiert unter Eiskühlung mit gesättigter Natriumacetatlösung und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert auf Zugabe von wenig Äthanol. Man saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um.
Farblose Blättchen, Schmp. 154°C.
Ausbeute: 290 mg Rohprodukt, Schmp. 147-148°C (23% d.Th.).

Analyse: $C_{17}H_{14}N_2$ (246,3)

4,884 mg Substanz: 14,776 mg CO_2, 2,534 mg H_2O
2,614 mg Substanz: 0,267 ml N_2 (738,0 Torr, 26,6°C)
Ber.: C 82,90 H 5,73 N 11,37
Gef.: C 82,56 H 5,81 N 11,30

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,05-7,60 (m, 9 Ringprotonen), 3,73 (s, $-CH_2-$), 2,53 (s, $-CH_3$).

7. Darstellung einiger 8H-Indeno[2,1-c]pyrazolium-Salze



1,3-Dimethyl-2-äthyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-tetrafluoroborat (15a)

Zu einer Lösung von 3,80 g (0,02 Mol) Triäthyl-oxonium-fluoroborat in 25 ml Methylenchlorid gibt man unter Rühren 3,68 g (0,02 Mol) 1,3-Dimethyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6a). Schon nach wenigen Minuten beginnen Kristalle auszufallen, die nach vierstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert werden.
Farblose Blättchen, Schmp. 237-238°C.
Ausbeute: 5,4 g Rohprodukt, Schmp. 226-232°C (90% d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{17}N_2BF_4$ (300,1)

4,278 mg Substanz: 8,785 mg CO_2, 2,160 mg H_2O
3,872 mg Substanz: 0,346 ml N_2 (726,0 Torr, 29°C)

Ber.:	C 56,03	H 5,71	N 9,34
Gef.:	C 56,04	H 5,65	N 9,65

3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-tetrafluoroborat (15b)

14,25 g (0,075 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat und 12,3 g (0,05 Mol) 3-Methyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6b) werden in 80 ml Methylenchlorid gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Man dampft ein und kristallisiert aus Wasser um. Farblose Nadeln, Schmp. 202-203°C.

Ausbeute: 13,5 g, Schmp. 201-202°C (75% d. Th.)

Analyse: $C_{19}H_{19}N_2BF_4$ (362,2)

3,451 mg Substanz: 8,030 mg CO_2, 1,640 mg H_2O
3,118 mg Substanz: 0,233 ml N_2 (726 Torr, 29°C)

Ber.:	C 63,01	H 5,29	N 7,74
Gef.:	C 63,50	H 5,32	N 8,07

2,3-Dimethyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-tetrafluoroborat (15c)

Man rührt 6,25 g (0,033 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat 10 Minuten in 140 ml Dimethoxyäthan. Das Salz geht dabei in Lösung und es scheidet sich ein farbloses Öl ab. Man fügt dann 7,40 g (0,03 Mol) 3-Methyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6b) zu und rührt 6 Std. Den gebildeten Niederschlag kristallisiert man aus Wasser um.
Farblose Nadeln, Schmp. 259°C.
Ausbeute: 9,9 g Rohprodukt, Schmp. 254-258°C (95% d.Th.)

Analyse: $C_{18}H_{17}N_2BF_4$ (348,2)

4,297 mg Substanz: 9,790 mg CO_2, 1,800 mg H_2O
3,153 mg Substanz: 0,236 ml N_2 (722 Torr, 27°C)

Ber.:	C 62,10	H 4,92	N 8,05
Gef.:	C 62,17	H 4,69	N 8,10

1,2,3-Trimethyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-jodid (15d)

3,68 g (0,02 Mol) 1,3-Dimethyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazol (6a) werden in der nötigen Menge Methyljodid gelöst und drei Tage bei 30°C unter Lichtabschluß stehengelassen. Die entstandenen Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert. Farblose Nadeln, Schmp. 271-274°C.

Ausbeute: 6,0 g Rohprodukt, Schmp. 269-273°C (92% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{15}N_2J$ (326,2)

4,951 mg Substanz: 8,645 mg CO_2, 2,050 mg H_2O
4,657 mg Substanz: 0,355 ml N_2 (723 Torr, 26,2°C)

Ber.:	C 47,87	H 4,64	N 8,59
Gef.:	C 47,65	H 4,64	N 8,27

2,3-Dimethyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-jodid (15e)

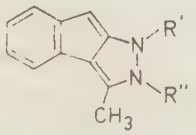
4,9 g (0,02 Mol) 3-Methyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]-pyrazol (6b) werden in der notwendigen Menge Methyljodid gelöst und drei Wochen bei 40°C unter Lichtabschluß stehengelassen. Die gebildeten Kristalle werden aus Wasser umkristallisiert.
Farblose Nadeln, Schmp. 234°C.
Ausbeute: 5,8 g Rohprodukt, Schmp. 231-233°C (75% d.Th.).

Analyse: $C_{18}H_{17}N_2J$ (388,3)

4,363 mg Substanz: 8,882 mg CO_2, 1,724 mg H_2O
3,873 mg Substanz: 0,243 ml N_2 (729 Torr, 26,9°C)

Ber.:	C 55,69	H 4,41	N 7,22
Gef.:	C 55,56	H 4,42	N 6,85

8. Darstellung einiger Indeno[2,1-c]pyrazole



1,2,3-Trimethyl-indeno[2,1-c]pyrazol (17a)

Eine Lösung von 3,26 g (0,01 Mol) 1,2,3-Trimethyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-jodid (15d) in 50 ml siedendem

Wasser wird unter Rühren mit 50 g heißer 60-proz. Kalilauge versetzt. Nach dem Erkalten wird mit Benzol extrahiert, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der kristalline Rückstand läßt sich aus Benzol-Cyclohexan (1:1) umkristallisieren.
Orangefarbene Kristalle, Schmp. 134°C (Zers.)
Ausbeute: 1,7 g Rohprodukt (85% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{14}N_2$ (198,3)

5,132 mg Substanz: 14,820 mg CO_2, 3,212 mg H_2O
5,127 mg Substanz: 0,677 ml N_2 (723 Torr, 25,8°C)
Ber.: C 78,75 H 7,12 N 14,13
Gef.: C 78,80 H 7,00 N 14,35

UV-Spektrum (Benzol): λ_{max} 424 mμ ($\log\varepsilon$ 3,73), 295 (4,42)

NMR-Spektrum (d_6-Benzol): 6,9-7,8 (m, 4 Ringprotonen), 5,58 (s, =C<u>H</u>-), 2,63 u. 2,31 (s, >NC<u>H</u>$_3$), 1,75 (s, =C-C<u>H</u>$_3$).

<u>2,3-Dimethyl-1-phenyl-indeno[2,1-c]pyrazol (17b)</u>

Eine Lösung von 3,5 g (0,01 Mol) 2,3-Dimethyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-fluoroborat (<u>15c</u>) oder 3,9 g (0,01 Mol) <u>15e</u> in 250 ml siedendem Wasser wird unter Rühren mit 125 ml heißer 15-proz. Kalilauge versetzt. Den entstehenden Niederschlag saugt man nach dem Erkalten ab und wäscht mit Wasser nach.
Gelbe Blättchen, Schmp. 158°C (aus Benzol/Cyclohexan).
Ausbeute: 720 mg Rohprodukt, Schmp. 155°C (92% d.Th.).

Analyse: $C_{18}H_{16}N_2$ (260,3)

3,578 mg Substanz: 10,873 mg CO_2, 1,987 mg H_2O
3,610 mg Substanz: 0,359 ml N_2 (728,5 Torr, 26,6°C)
Ber.: C 83,04 H 6,20 N 10,76
Gef.: C 82,93 H 6,21 N 10,86

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 434 mμ ($\log\varepsilon$ 3,78), 293 (4,41)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,8-7,8 ppm (m, 9 Ringprotonen), 5,70 (s, =CH-), 3,20 (s, $>NCH_3$), 2,57 (s, $=\dot{C}-CH_3$)

3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-indeno[2,1-c]pyrazol (17c)

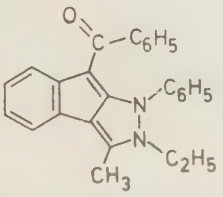
7,24 g (0,02 Mol) 3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-fluoroborat (15b) werden analog 17b umgesetzt. Orangefarbene Kristallblättchen, Schmp. 113°C (aus Cyclohexan).
Ausbeute: 4,90 g Rohprodukt, Schmp. 111°C (90% d.Th.)
Analyse: $C_{19}H_{18}N_2$ (274,4)

3,822 mg Substanz: 11,607 mg CO_2, 2,245 mg H_2O
2,767 mg Substanz: 0,266 ml N_2 (719 Torr, 25°C)
Ber.: C 83,17 H 6,61 N 10,21
Gef.: C 82,87 H 6,57 N 10,41

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 436 mμ (log ε 3,82), 292 (4,45)

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,8-7,5 (m, 9 Ringprotonen), 5,69 (s, =CH-), 3,60 (q) und 0,75 (t, $-C_2H_5$), 2,42 (s, $=\dot{C}-CH_3$)

9. 3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8-benzoyl-indeno[2,1-c]-pyrazol (20)



Zu einer Lösung von 2,05 g (0,0075 Mol) 3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-indeno[2,1-c]pyrazol (17c) in 50 ml wasserfreiem Benzol tropft man im Verlauf von 15 Minuten unter

Rühren 525 mg (0,0038 Mol) Benzoylchlorid in 20 ml Benzol und läßt 2 Std. bei Raumtemperatur stehen. Man saugt vom gebildeten 3-Methyl-2-äthyl-1-phenyl-8H-indeno[2,1-c]pyrazolium-chlorid ab (1,0 g; 43% d.Th.), Schmp. 226°C; dies ist identisch mit dem aus 17c und Chlorwasserstoff dargestellten Salz.

Das Filtrat wird zweimal mit Wasser ausgeschüttelt, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der kristalline Rückstand läßt sich aus Äthanol/Wasser umkristallisieren.

Gelbe Nadeln, Schmp. 183,5°C.

Ausbeute: 1,13 g Rohprodukt (40% d.Th.).

Analyse: $C_{26}H_{22}N_2O$ (378,5)

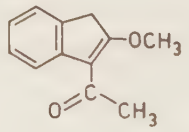
5,025 mg Substanz: 15,159 mg CO_2, 2,601 mg H_2O
2,788 mg Substanz: 0,197 ml N_2 (717 Torr, 26°C)

Ber.:	C 82,51	H 5,86	N 7,40
Gef.:	C 82,32	H 5,79	N 7,61

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 395 mμ (log ε 4,02), 337 (4,07), 261 (4,48).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,0-7,8 (m, 14 Ringprotonen), 2,73 (s, $-CH_3$), 3,82 (q) und 1,17 (t, $-C_2H_5$).

10. 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a)



Weg a) 43,5 g (0,25 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) werden bei 0°C unter Rühren mit 525 ml ätherischer Diazomethanlösung (ca. 15 g Diazomethan; 0,35 Mol) im Verlauf von 15 Min. übergossen und noch weitere 45 Min. bei 0°C

gerührt. Man saugt den gebildeten kristallinen Niederschlag ab und wäscht diesen mit wenig Äther/Petroläther (1:1).
Farblose Kristallblättchen, Schmp. 136,5°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 18,4 g Rohprodukt, Schmp. 130-133°C (39% d.Th.).

Analyse: $C_{12}H_{12}O_2$ (188,2)

5,175 mg Substanz: 14,458 mg CO_2, 3,011 mg H_2O
Ber.: C 76,57 H 6,43
Gef.: C 76,24 H 6,51

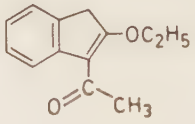
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 312 mμ (log ε 3,69), 285 (3,68), 277 (3,67), 249 (4,15).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,13 (m, H-4), 6,9-7,4 (m, H-5 bis H-7), 3,81 (s, -OC$\underline{H}_3$), 3,20 (s, -C$\underline{H}_2$-), 2,33 (s, C$\underline{H}_3$CO-).

Weg b) Zu 140 mg (0,02 Mol) Lithium gibt man 3,5 g (0,02 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) in 50 ml Dimethoxyäthan. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung tropft man 2,53 g (0,02 Mol) Dimethylsulfat hinzu und erhitzt 5 Std. am Rückfluß. Die Reaktionsmischung wird auf Eis gegeben und mit Äther extrahiert. Beim Einengen der Ätherphase scheiden sich Kristalle ab, die abgesaugt werden.
Ausbeute: ca. 400 mg Rohprodukt, Schmp. 129-130°C (9% d.Th.)

Weg c) 1,74 g (0,01 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) und 2,38 g (0,01 Mol) O-Methyl-N,N'-dicyclohexyl-isoharnstoff[20] werden in 10 ml Dimethoxyäthan 24 Std. am Rückfluß erhitzt. Die sehr dunkel gefärbte Mischung wird mit Benzol extrahiert. Nach dem Eindampfen wird der Rückstand auf eine basische Al_2O_3-Säule gegeben und mit Äthanol eluiert. Man erhält 200 mg (ca. 10% d.Th.) farblose Kristalle, Schmp. 126-131°C.

Die nach b) und c) erhaltenen, umkristallisierten Produkte sind laut Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum mit dem nach a) identisch.

2-Äthoxy-3-acetyl-inden (27b)



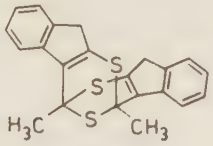
Zu 240 mg (0,01 Mol) Natriumhydrid gibt man bei 0°C tropfenweise unter Rühren 1,74 g (0,01 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) in 25 ml Dimethoxyäthan. Nach Ende der Wasserstoffentwicklung tropft man im Verlauf von 30 Min. eine Lösung von 1,9 g (0,01 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat in 10 ml Methylenchlorid zu und rührt 1 Std. bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 100 ml Äther wird vom Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Einengen Kristalle ab, die abgesaugt und mit wenig Äthanol gewaschen werden.
Farblose Kristalle, Schmp. 143-145°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 470 mg Rohprodukt (23% d.Th.).

Analyse: $C_{13}H_{14}O_2$ (202,2)

4,074 mg Substanz: 11,480 mg CO_2, 2,586 mg H_2O
Ber.: C 77,20 H 6,98
Gef.: C 76,90 H 7,10

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 314 mμ (log ε 3,68), 285 (4,66), 277 (3,65), 249 (4,10).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,16 (m, H-4), 7,0-7,4 (m, H-5 bis H-7), 3,37 (s, $-C\underline{H}_2-$), 2,42 (s, $-COC\underline{H}_3$), 4,10 (q) und 1,42 (t, $-OC_2\underline{H}_5$).

11. 1,5-Dimethyl-di(1'H)indeno[2,3-c;2',3'-h]-2,6,9-trithiabicyclo[3,3,1]nona-3,7-dien (3'α)



Eine Mischung aus 110 ml abs. Äthanol und 25 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wird bei -10°C mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Man leitet dann 15 Min. in mäßigem Strom Schwefelwasserstoff ein und tropft unter Rühren eine Lösung von 4,3 g (0,025 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) in 50 ml Tetrahydrofuran im Laufe von 10 Min. zu, ohne die Gaszufuhr zu unterbrechen. Die Lösung verfärbt sich dabei von Gelb über Orange zu einem tiefen Weinrot. Unter ständigem Rühren wird noch 5 Std. bei -10 bis -5°C Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstandene feinkristalline Niederschlag wird abfiltriert, mit Äthanol gewaschen und aus Toluol umkristallisiert.
Farblose Kristalle, Schmp. 242°C.
Ausbeute: 2,9 g Rohprodukt (62% d.Th.).

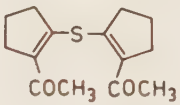
Analyse: $C_{22}H_{18}S_3$ (378,6)

3,382 mg Substanz: 8,653 mg CO_2, 1,436 mg H_2O
7,90 mg Substanz: 6,18 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 69,79	H 4,79	S 25,41
Gef.:	C 69,82	H 4,75	S 25,06

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 289 mμ (log ε 4,41), 282 (4,40), 232 (4,51).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,0-7,5 (m, 8 Ringprotonen), je ein Dublett (J=22,5 Hz) bei 3,59 und 3,24 (H_a und H_b der beiden $-CH_2-$), 2,30 (s, 2 $-CH_3$).

12. Bis(2-acetyl-1-cyclopentenyl)-sulfid (32)



Zu einer Lösung von 8,4 g (0,05 Mol) 1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten[27] in 70 ml Äthanol wird bei 5 bis 10°C unter starkem Rühren eine Lösung von 6 g (0,025 Mol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in möglichst wenig Wasser im Verlauf von 30 Min. getropft. Man rührt noch 1 Std. bei Raumtemperatur und erhitzt 2 1/2 Std. unter Rückfluß. Anschließend wird vom Niederschlag abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand löst man in Benzol, trocknet über $CaSO_4$ und engt im Vakuum ein. Das rotbraune Öl kristallisiert im Kühlschrank. Man wäscht mit wenig Äther und kristallisiert aus Ligroin um.
Hellgelbe Nadeln, Schmp. 70,5°C.
Ausbeute: 4,3 g Rohprodukt, Schmp. 68-69°C (70% d.Th.).

Analyse: $C_{14}H_{18}O_2S$ (250,4)

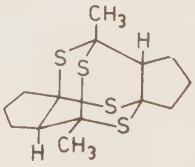
4,982 mg Substanz: 12,284 mg CO_2, 3,223 mg H_2O
13,87 mg Substanz: 5,60 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 67,16	H 7,25	S 12,80
Gef.:	C 67,29	H 7,24	S 12,94

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=O}$=6,03 µ (1658 cm^{-1})

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 2,75 und 2,78 (t, 4 $-C\underline{H}_2-$), 1,95 (m, 2 $-C\underline{H}_2-$), 2,30 (s, 2 $-COC\underline{H}_3$).

13. 1,3-Dimethyl-di-cyclopentano[5,9;7,10]-2,4,6,8-tetra-thiaadamantan (34α)



Weg a) Analog zu 29α werden 3,8 g (0,03 Mol) 1-Acetyl-cyclopentanon mit Chlor- und Schwefelwasserstoff umgeetzt. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird über Nacht in den Kühlschrank gestellt und dann der gebildete feinkristalline Niederschlag (2,0 g) abgesaugt. Gießt man das Filtrat in 200 ml Eiswasser, so können weitere Kristalle (1,7 g) isoliert werden.
Farblose Nadeln, Schmp. 170°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 3,7 g Rohprodukt (75% d.Th.).

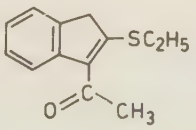
Analyse: $C_{14}H_{20}S_4$ (316,6)

5,498 mg Substanz: 10,673 mg CO_2, 3,146 mg H_2O
8,67 mg Substanz: 10,90 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$
Ber.: C 53,11 H 6,37 S 40,51
Gef.: C 52,98 H 6,40 S 40,31

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 1,6-2,3 (14 Protonen der beiden Cyclopentanringe), 1,56 und 1,53 (s, 2 $-CH_3$).

Weg b) Analog a) werden 1,25 g (0,005 Mol) Bis(2-acetyl-1-cyclopentenyl)-sulfid (32) in 35 ml Äthanol und 15 ml Tetrahydrofuran mit Chlor- und Schwefelwasserstoff umgesetzt. Den gebildeten Niederschlag saugt man ab und kristallisiert aus Äthanol um.
Ausbeute: 500 mg Rohprodukt, Schmp. 110-130°C (32% d.Th.). Die farblosen Kristalle (Schmp. 168-169°C) geben mit dem nach Weg a) erhaltenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression.

14. 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35)



13,2 g (0,05 Mol) 2-Äthylmercapto-1-(1-äthylmercapto-äthyliden)-inden (55b) werden in 200 ml 1,5-proz. methano-

lischer Salzsäure (190 ml Methanol + 10 ml konz. Salzsäure) 10 Min. zum Sieden erhitzt. Unter Mercaptanentwicklung geht die Ausgangsverbindung in Lösung, während beim Erkalten farblose Nadeln auskristallisieren, Schmp. 113°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 9,6 g Rohprodukt, Schmp. 112-113°C (88% d.Th.).

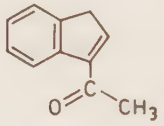
Analyse: $C_{13}H_{14}OS$ (218,3)

3,082 mg Substanz: 8,059 mg CO_2, 1,789 mg H_2O
13,22 mg Substanz: 6,08 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 71,52	H 6,46	S 14,69
Gef.:	C 71,36	H 6,50	S 14,74

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,65 (m, H-4), 7,0-7,5 (m, H-5 bis H-7), 3,58 (s, $-C\underline{H}_2-$), 2,51 (s, $-COC\underline{H}_3$), 2,90 (q) und 1,35 (t, $-SC_2\underline{H}_5$).

15. 3-Acetyl-inden (37)



50 g RANEY-Nickel W4[64] werden in 600 ml Aceton 1 Std. am Rückfluß erhitzt. Man gibt dann 2,3 g (ca. 0,01 Mol) 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35) zu und erhitzt weitere 5 Std. zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird der Katalysator abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Man erhält ein gelbliches Öl, das im Hochvakuum bei 0,08 Torr destilliert. Die bei 62-70°C übergehende Fraktion erstarrt kristallin. Aus n-Hexan umkristallisiert, erhält man schwach gelblich gefärbte Kristalle, die im Kühlschrank nur wenige Tage haltbar sind, Schmp. 65-66°C.
Ausbeute: 330 mg Rohprodukt, Schmp. 62-63°C (20% d.Th.).

---

64) A.A. PAVLIC und H. ADKINS, J.Amer.chem.Soc. 68, 1471 (1946)

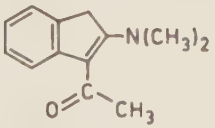
Analyse: $C_{11}H_{10}O$ (158,2)

Ber.: C 83,51 H 6,37
Gef.: C 83,39 H 6,20

IR-Spektrum (KBr): $\nu_{C=O}$=5,99 µ (1669 cm^{-1}).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,22 (m, H-4), 7,17-7,55 (H-2, H-5 bis H-7), 3,47 (d, $-CH_2-$), 2,47 (s, $-CH_3$).

16. 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (39a)



Weg a) 1,88 g (0,01 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) in 4 ml Äthanol werden mit 2,5 ml einer 32-proz. äthanolischen Dimethylaminlösung 1 Std. unter Rückfluß erhitzt. Das nach dem Eindampfen zurückbleibende grünliche Öl erstarrt im Kühlschrank. Man kristallisiert aus Cyclohexan um (scheidet sich sehr langsam ab), Schmp. 82°C. Ausbeute: 1,4 g, Schmp. 78-79°C (70% d.Th.).

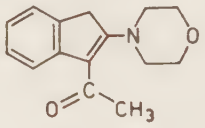
Analyse: $C_{13}H_{15}NO$ (201,3)

5,667 mg Substanz: 16,060 mg CO_2, 3,765 mg H_2O
4,476 mg Substanz: 0,268 ml N_2 (738 Torr, 26,9°C)
Ber.: C 77,58 H 7,51 N 6,96
Gef.: C 77,34 H 7,43 N 6,62

Weg b) 4 g (0,02 Mol) 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49) werden in 24 ml Äthanol suspendiert und bei 0°C mit 15 ml einer 32-proz. äthanolischen Dimethylaminlösung versetzt. Man rührt, bis alles gelöst ist (etwa 10 Min.), und läßt dann noch 45 Min. bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Abkühlen auf -25°C wird von den fast farblosen Kristall-

nadeln abgesaugt.
Ausbeute: 2,8 g Rohprodukt, Schmp. 79°C (70% d.Th.).
Laut IR-Spektrum und Mischschmelzpunkt identisch mit der Verbindung nach Weg a).

2-Morpholino-3-acetyl-inden (39b)



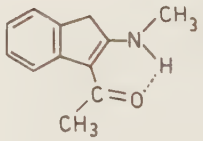
Zu einer Lösung von 3,4 g (0,04 Mol) Morpholin in 15 ml Äthanol gibt man 3,76 g (0,02 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) und erhitzt 1 Std. am Rückfluß. Man fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und läßt erkalten. Der kristalline Niederschlag wird aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 111-112°C.
Ausbeute: 4,20 g Rohprodukt, Schmp. 105-107°C (86% d.Th.).

Analyse: $C_{15}H_{17}NO_2$ (243,3)

6,613 mg Substanz: 17,938 mg CO_2, 4,139 mg H_2O
5,464 mg Substanz: 0,273 ml N_2 (737,5 Torr, 29,2°C)

Ber.:	C 74,05	H 7,04	N 5,76
Gef.:	C 74,02	H 7,00	N 5,48

2-Methylamino-3-acetyl-inden (40)



1,88 g (0,01 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) in

4 ml Äthanol werden mit 2,5 ml 33-proz. äthanolischer Methylaminlösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man die ausgeschiedenen Kristalle ab. Farblose Nadeln, Schmp. 151°C (aus Äthanol). Ausbeute: 1,65 g Rohprodukt, Schmp. 148-150°C (88% d.Th.).

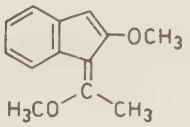
Analyse: $C_{12}H_{13}NO$ (187,2)

5,024 mg Substanz: 14,109 mg CO_2, 3,175 mg H_2O
5,087 mg Substanz: 0,333 ml N_2 (737 Torr, 27,0°C)
Ber.: C 76,97 H 7,00 N 7,48
Gef.: C 76,64 H 7,07 N 7,22

IR-Spektrum (KBr): ϑ_{NH}=3,15 μ (3175 cm^{-1})

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 6,75-7,25 (m, 4 Ringprotonen), 10,20 (s, -N<u>H</u>-), 3,23 (s, -C<u>H</u>$_2$-), 2,33 (s, -COC<u>H</u>$_3$), 2,86 (d, J=5,5 Hz, -NHC<u>H</u>$_3$).

17. 2-Methoxy-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (45a)



2,1 g (0,011 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat werden in 50 ml Dimethoxyäthan 5 Min. gerührt. Nach Zugabe von 1,9 g (0,01 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (<u>27a</u>) wird noch weitere 2 Std. gerührt. Unter Kühlen tropft man 2,5 ml Triäthylamin in 10 ml absolutem Äther zu, wobei das ausgefallene gelbe, kristalline Salz in Lösung geht. Nach Zugabe von 100 ml Äther wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat zweimal mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die sich abscheidenden Kristalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert.

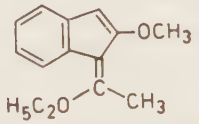
Gelbe Nadeln, Schmp. 85-88°C.
Ausbeute: 1,25 g Rohprodukt, Schmp. 83-87°C (62% d.Th.).

Analyse: $C_{13}H_{14}O_2$ (202,2)

2,805 mg Substanz: 7,894 mg CO_2, 1,739 mg H_2O
Ber.: C 77,20 H 6,98
Gef.: C 76,80 H 6,94

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 357 mμ ($\log\varepsilon$ 3,21), 308 (3,93), 278 (4,36), Schulter 270 (4,33).

2-Methoxy-1-(1-äthoxyäthyliden)-inden (45b)



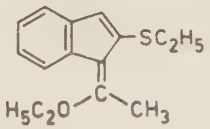
In 20 ml Methylenchlorid werden 2,1 g (0,011 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat und 1,9 g (0,01 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) gelöst. Man läßt 3 Std. bei Raumtemperatur stehen, wobei sich ein braungelber Kristallbrei abscheidet. Nach Zugabe von 2,5 ml Triäthylamin in 10 ml Methylenchlorid wird analog 45a aufgearbeitet.
Gelbe Kristallnadeln, Schmp. 101-112°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 1,15 g Rohprodukt, Schmp. 80-95°C (53% d.Th.).

Analyse: $C_{14}H_{16}O_2$ (216,3)

3,265 mg Substanz: 9,412 mg CO_2, 2,166 mg H_2O
Ber.: C 77,75 H 7,46
Gef.: C 77,67 H 7,62

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 360 mμ ($\log\varepsilon$ 3,28), 309 (4,06), 279 (4,47), Schulter ca. 270 (4,43).
(Cycohexan): 368 (3,17), 310 (3,98), 279 (4,44), 270 (4,43).

16. 2-Äthylmercapto-1-(1-äthoxyäthyliden)-inden (46)



Zu einer Lösung von 2,1 g (0,011 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat in 15 ml Methylenchlorid gibt man 2,2 g (0,01 Mol) 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35) und läßt 4 Std. bei Raumtemperatur stehen. Unter Feuchtigkeitsausschluß wird das gebildete gelbrote Salz abgesaugt, in 15 ml Methylenchlorid suspendiert und unter Rühren mit 1,0 g Äthyldiisopropylamin in 10 ml Methylenchlorid versetzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach Zugabe von 100 ml Äther wird filtriert und im Vakuum eingedampft. Durch Lösen des Rückstandes in Äther trennt man mitgeschlepptes Salz ab. Erneutes Einengen liefert eine weitgehend kristalline, gelbbraune Masse, die mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen wird.
Gelbe Kristallnadeln, Schmp. 98-100°C (aus Cyclohexan).
Ausbeute: 580 mg Rohprodukt, Schmp. 95-98°C (23% d.Th.).

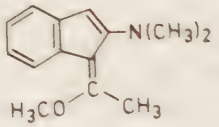
Analyse: $C_{15}H_{18}OS$ (246,4)

4,397 mg Substanz: 11,755 mg CO_2, 2,776 mg H_2O
18,10 mg Substanz: 7,50 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 73,12	H 7,36	S 13,02
Gef.:	C 72,96	H 7,07	S 13,28

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 377 mμ (log ε 3,44), 319 (3,94), 282 (4,52), 219 (4,36).

19. 2-Dimethylamino-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (47a)



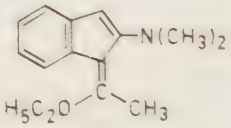
1,6 g (0,011 Mol) Trimethyloxonium-fluoroborat und 2,0 g (0,01 Mol) 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (39a) werden in 20 ml Methylenchlorid 5 Std. gerührt. Unter Kühlung gibt man 2 ml Triäthylamin in 10 ml abs. Äther zu und nach 5 Min. 100 ml Äther. Vom gebildeten Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum eingeengt. Die zurückbleibenden Kristalle werden mit wenig kaltem Äthanol gewaschen und aus n-Hexan umkristallisiert. Ein analysenreines Produkt erhält man durch Lösen in wenig Aceton und Abkühlen auf -70°C. Gelbe Nadeln, Schmp. 76-77°C.
Ausbeute: 1,2 g Rohprodukt (56% d.Th.).
Analyse: $C_{14}H_{17}NO$ (215,3)

4,053 mg Substanz: 11,587 mg CO_2, 2,910 mg H_2O
4,156 mg Substanz: 0,244 ml N_2 (728,0 Torr, 28,5°C)

Ber.:	C 78,10	H 7,96	N 6,51
Gef.:	C 78,02	H 8,03	N 6,41

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 375 nm (logε 4,38), 345 (3,97), 282 (4,46), 275 (4,48).

2-Dimethylamino-1-(1-äthoxyäthyliden)-inden (47b)



Analog 47a werden 2,0 g (0,01 Mol) 2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (39a) mit 2,1 g (0,011 Mol) Triäthyloxonium-

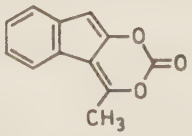
fluoroborat umgesetzt.
Gelbe Kristallnadeln, Schmp. 101°C (Aceton).
Ausbeute: 1,75 g Rohprodukt, Schmp. 97-98°C (76% d.Th.).

Analyse: $C_{15}H_{19}NO$ (229,3)

3,733 mg Substanz: 10,728 mg CO_2, 2,796 mg H_2O
3,105 mg Substanz: 0,167 ml N_2 (735,5 Torr, 26,7°C)
Ber.: C 78,56 H 8,35 N 6,11
Gef.: C 78,42 H 8,38 N 5,93

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 375 mμ (log ε 3,32), 315 (3,97), 282 (4,46), 275 (4,48).

20. 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49)



Zu einer Suspension von 3,6 g (0,15 Mol) Natriumhydrid in 100 ml Dimethoxyäthan gibt man langsam unter Eiskühlung eine Lösung von 26,1 g (0,15 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) in 400 ml Dimethoxyäthan. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung fügt man bei 0°C 14,9 g (0,15 Mol) Phosgen in 40 ml Benzol unter gutem Rühren auf einmal zu. Nach 15 Min. wird das Eisbad entfernt und noch 2 Std. bei Raumtemperatur weitergerührt. Dann gibt man unter Eiskühlung im Verlauf von 15 Min. 18 g (0,15 Mol) Äthyl-diisopropylamin in 50 ml Benzol tropfenweise zu, wobei sich das Reaktionsgemisch gelbbraun färbt, und rührt noch 15 Min. bei Raumtemperatur. Nach Zusatz von 1,25 l Chloroform wird bis zur Chloridfreiheit mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Der kristalline Rückstand wird mit Benzol gewaschen und aus absolutem Benzol umkristallisiert.

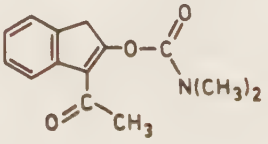
Gelbe Nadeln, Schmp. 181°C (Sofortschmelzpunkt auf dem Block).
Ausbeute: 20,3 g Rohprodukt, Schmp. 180°C (68% d.Th.).

Analyse: $C_{12}H_8O_3$ (200,2)

3,627 mg Substanz: 9,558 mg CO_2, 1,333 mg H_2O
Ber.: C 72,00 H 4,03
Gef.: C 71,91 H 4,11

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 368 mμ (log ε 3,06, 3,11 (3,73), 270 (4,48), 260 (4,52).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,1-7,7 (m, 4 Ringprotonen), 6,06 (s, =C<u>H</u>-), 2,50 (s, -C<u>H</u>$_3$).

21. N,N-Dimethyl-carbamidsäure-[2-(3-acetyl-indenyl)]-ester (50)



1,0 g (0,005 Mol) 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49) werden mit 2,9 ml (0,0053)Mol) 10-proz. Dimethylaminlösung in Dimethoxyäthan übergossen. Unter Wärmeentwicklung geht die Ausgangsverbindung in Lösung, und es scheiden sich sofort weiße Kristallnadeln ab, die aus Cyclohexan umkristallisiert werden, Schmp. 98,5°C.
Ausbeute: 1,1 g Rohprodukt, Schmp. 96-97°C (90% d.Th.).

Analyse: $C_{14}H_{15}NO_3$ (245,3)

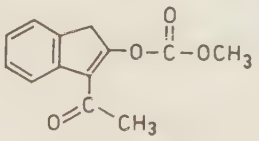
5,801 mg Substanz: 14,591 mg CO_2, 3,222 mg H_2O
3,496 mg Substanz: 0,180 ml N_2 (728,0 Torr, 25,3°C)
Ber.: C 68,55 H 6,16 N 5,71
Gef.: C 68,64 H 6,22 N 5,64

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 301 mμ (log ε 3,67), ca. 278

(3,64), 237 (4,18).
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,10 (m, H-4), 7,1-7,4 (m, H-5 bis H-7), 3,87 (s, $-C\underline{H}_2-$), 3,07 und 3,02 (s, $-N(C\underline{H}_3)_2$), 2,52 (s, $-COC\underline{H}_3$).

Zum Strukturbeweis werden 500 mg (ca. 0,002 Mol) 50 in 3 ml Äthanol suspendiert und bei 0°C mit 3 ml 32-proz. äthanolischer Methylaminlösung versetzt. Es wird dann noch 10 Min. bei 0°C sowie 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt und nach dem Auskristallisieren im Kühlschrank abgesaugt.
Ausbeute: 240 mg Rohprodukt (65% d.Th.).
Die so erhaltene Verbindung gibt mit 40 keine Schmelzpunktsdepression und zeigt das gleiche IR-Spektrum.

22. Kohlensäure-methyl-[2-(3-acetyl-indenyl)]-ester (52a)

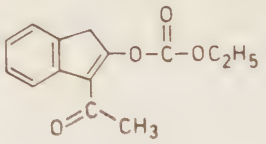


1,0 g (0,005 Mol) 4-Methyl-indeno[2,1-d]m-dioxin-2-on (49) werden mit 20 ml absolutem Methanol 30 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen im Vakuum erhält man farblose Kristalle, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen, Schmp. 86°C.
Ausbeute: 1,15 g Rohprodukt (ca. 100% d.Th.).

Analyse: $C_{13}H_{12}O_4$ (232,3)

Ber.:	C 67,23	H 5,21
Gef.:	C 67,52	H 5,15

Kohlensäure-äthyl-[2-(3-acetyl-indenyl)]-ester (52b)



Analog zu 52a erhält man aus 1,0 g 49 mit 20 ml Äthanol 1,2 g (ca. 100% d.Th.) farblose Kristalle, Schmp. 78°C (aus Äthanol).

Analyse: $C_{14}H_{14}O_4$ (246,3)

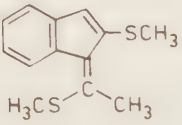
3,785 mg Substanz: 9,474 mg CO_2, 1,915 mg H_2O

Ber.: C 68,28 H 5,73

Gef.: C 68,31 H 5,66

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 300 mμ (log ε 3,65), 279 (3,66), 236 (4,05).

55. 2-Methylmercapto-1-(1-methylmercaptoäthyliden)-inden (55a)



Zu einer Lösung von 3,5 g (0,02 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (54) in 50 ml Dimethoxyäthan gibt man 2,4 g (0,05 Mol) Methylmercaptan und 7 g gepulvertes, wasserfreies Zinkchlorid. Man leitet bei 0°C bis zur Sättigung (ca. 1 Std.) und anschließend noch weitere 3 Std. trockenen Chlorwasserstoff ein. Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wird der rote Niederschlag abgesaugt, mit 10 ml Dimethoxyäthan [illegible] gewaschen und in 50 ml wasserfreiem Benzol suspendiert. Unter Eiskühlung tropft man 10 ml

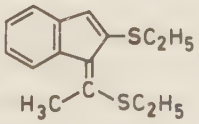
Triäthylamin in 30 ml Benzol zu, rührt bis zur Auflösung des Salzes, filtriert und dampft im Vakuum ein. Der ölige Rückstand kristallisiert unter Zusatz von etwas Äthanol beim Reiben mit einem Spatel. Die entstandenen Kristalle werden abgesaugt und mit etwas Äthanol gewaschen. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 72-80°C (aus Methanol); Gemisch der beiden geometrischen Isomere.
Ausbeute: 2,8 g Rohprodukt, Schmp. 71-78°C (60% d.Th.).

Analyse: $C_{13}H_{14}S_2$ (234,4)

4,357 mg Substanz: 10,608 mg CO_2, 2,344 mg H_2O
6,80 mg Substanz: 5,80 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$
Ber.: C 66,62 H 6,02 S 27,36
Gef.: C 66,44 H 6,02 S 27,36

UV-Spektrum (Äthanol): Schulter 420 mμ (log ε 3,39), λ_{max} 352 (4,15), 306 (4,18), 254 (4,21).

2-Äthylmercapto-1-(-äthylmercaptoäthyliden)-inden (55b)



Weg a) 3,5 g (0,02 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) werden analog 55a mit 3,0 g (0,05 Mol) Äthylmercaptan umgesetzt. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 86-95°C (aus Äthanol); Gemisch der beiden geometrischen Isomere.
Ausbeute: 4,0 g Rohprodukt, Schmp. 85-93°C (55% d.Th.).

Weg b) Im Gegensatz zu a) wird das entstandene Salz nicht isoliert, sondern das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen. Den entstandenen roten Niederschlag extrahiert man mit Benzol und wäscht die organische Phase mit Wasser sowie

5-proz. Na_2CO_3-Lösung. Nach dem Trocknen über $CaSO_4$ wird im Vakuum eingeengt und die zurückbleibende kristalline Masse mit Äthanol gewaschen.
Orangefarbene Kristalle (Isomer 55b cis), Schmp. 114,5°C (aus Äthanol).
Ausbeute: 3,5 g Rohprodukt, Schmp. 106-109°C (65% d.Th.).

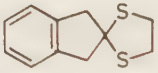
Analyse: $C_{15}H_{18}S_2$ (262,4)

3,680 mg Substanz: 9,222 mg CO_2, 2,299 mg H_2O
9,55 mg Substanz: 7,35 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 68,65	H 6,91	S 24,45
Gef.:	C 68,39	H 6,99	S 24,67

UV-Spektrum (Äthanol): Schulter ca. 415 mμ (log ε 3,34), λ_{max} 344 (4,19), 305 (4,08), 252 (4,28).

24. Spiro[1,3-dithiolan-2,2'-indan] (57)



Weg a) Zu einer Lösung von 2,6 g (0,015 Mol) 1-Acetyl-2-indanon (5) in 30 ml absolutem Dimethoxyäthan gibt man 1,4g (0,015 Mol) Äthan-1,2-dithiol und 5 g wasserfreies Zinkchlorid. Man leitet 6 Std. trocknen Chlorwasserstoff bei 0°C ein, wobei sich das Reaktionsgemisch nur schwach gelb färbt und kein Niederschlag ausfällt. Dann gießt man den Reaktionsansatz auf Eis und extrahiert mit Benzol. Die organische Phase wird mit Wasser und 5-proz. Na_2CO_3-Lösung gewaschen, wobei der nicht umgesetzte, größere Teil an 1-Acetyl-2-indanon in die alkalisch-wäßrige Phase geht. Die Benzollösung wird über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Aus dem zurückbleibenden Öl scheiden sich im Kühlschrank Kristalle ab, die abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen werden.
Farblose Nadeln, Schmp. 99°C (aus Äthanol).

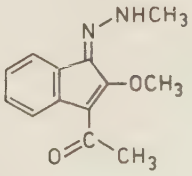
Ausbeute: 750 mg Rohprodukt, Schmp. 95-98°C (25% d.Th.).
Analyse: $C_{11}H_{12}S_2$

3,489 mg Substanz: 8,040 mg CO_2, 1,796 mg H_2O
9,64 mg Substanz: 9,36 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$
Ber.: C 63,41 H 5,81 S 30,78
Gef.: C 62,89 H 5,76 S 31,13

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 7,16 (s, 4 Ringprotonen), 3,52 (s, 2 $-C\underline{H}_2-$), 3,35 (s, 2 $-C\underline{H}_2-$).

Weg b) Eine Lösung von 5,3 g (0,04 Mol) 2-Indanon in 20 ml wasserfreiem Dimethoxyäthan wird mit 3,8 g (0,04 Mol) Äthan-1,2-dithiol und 6 g wasserfreiem Zinkchlorid versetzt. Man leitet bis zur Sättigung trockenen Chlorwasserstoff ein, wobei die Temperatur 40°C nicht überschreiten soll, und läßt noch 10 Std. bei Raumtemperatur stehen. Anschließend gießt man auf Eis und extrahiert mit Benzol. Die oranische Phase wird mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus dem Öl scheiden sich farblose Kristalle ab, die mit Äther gewaschen werden.
Ausbeute: 4,0 g Rohprodukt (48% d.Th.).
Die Kristalle (Schmp. 99°C) geben mit dem vorstehend beschriebenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression und zeigen dasselbe IR-Spektrum.

25. 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63)



14,0 g (0,075 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) werden in 100 ml Dioxan suspendiert, unter Rühren mit

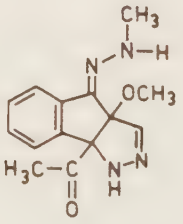
140 ml ätherischer Diazomethanlösung (ca. 4 g Diazomethan, 0,095 Mol) versetzt und drei Tage stehen gelassen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird der kristalline Rückstand in 100 ml Äther suspendiert und mehrmals mit 5-proz. Kalilauge extrahiert, bis beim Ansäuern der alkalischen Phase keine Trübung mehr entsteht. Beim Ansäuern der vereinigten Auszüge mit Eisessig entsteht ein roter, kristalliner Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird.
Rote Nadeln, Schmp. 120-121°C (aus Cyclohexan).
Ausbeute: 14,2 g Rohprodukt, Schmp. 119-120°C (83% d.Th.).

Analyse: $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230,3)

5,204 mg Substanz: 12,932 mg CO_2, 2,904 mg H_2O
3,822 mg Substanz: 0,419 ml N_2 (733 Torr, 27,1°C)
Ber.: C 67,81 H 6,13 N 12,17
Gef.: C 67,81 H 6,25 N 12,16

UV-Spektrum (Cyclohexan): Schulter 420 mμ (log ε 3,36), λ_{max} 340 (4,22), 304 (4,00), 242 (4,37).

26. 4-Methoxy-5-methylhydrazono-10-acetyl-indano[1,2-c]-Δ^2-pyrazolin (71)



Die bei der Darstellung von 63 erhaltene ätherische Phase wird im Vakuum eingeengt. Aus dem Zurückbleibenden Öl scheiden sich Kristalle ab (450 mg), die abgetrennt

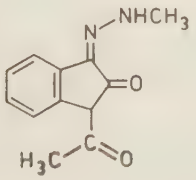
und mit wenig Äther gewaschen werden. (Diese erweisen sich IR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischen Proben als ein Gemisch von 71 und 73). Löst man die Kristalle in 5-proz. Salzsäure, so geht zuerst alles in Lösung; jedoch schon nach wenigen Sekunden fällt 63 aus, das mit Äther extrahiert wird. Aus der sauren wäßrigen Phase lassen sich mit Natronlauge farblose Kristalle ausfällen, Schmp. 156,5°C (aus Cyclohexan).
Ausbeute: 120 mg Rohprodukt, Schmp. 153-154°C (ca.1% d.Th.).

Analyse: $C_{14}H_{16}N_4O_2$ (272,3)

4,750 mg Substanz: 10,723 mg CO_2, 2,563 mg H_2O
2,119 mg Substanz: 0,393 ml N_2 (731,0 Torr, 27°C)
Ber.: C 61,75 H 5,92 N 20,58
Gef.: C 61,60 H 6,04 N 20,30

Das nach dem Abtrennen von 71 und 73 erhaltene ölige Filtrat liefert nach Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Benzol, Petroläther, Essigester (10:10:1,5) in sehr geringer Ausbeute rote Kristalle, die IR-spektroskopisch als 72 identifiziert wurden.

27. 3-Acetyl-1,2-indandion-1-methylhydrazon (64)



920 mg (0,004 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63) werden in 35 ml wäßriger, äthanolischer Salzsäure (17 ml Wasser + 17 ml Äthanol + 1 ml konz. Salzsäure) 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die beim Erkalten

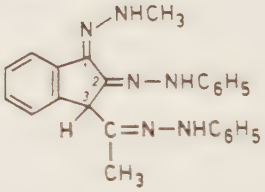
sich abscheidenden Kristalle lassen sich aus Methanol umkristallisieren.
Rotgelbe Nadeln, Schmp. 71-72°C.
Ausbeute: 700 mg Rohprodukt, Schmp. 70-71°C (80% d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216,2)

3,850 mg Substanz: 9,370 mg CO_2, 1,933 mg H_2O
5,308 mg Substanz: 0,622 ml N_2 (737,5 Torr, 29,2°C)
Ber.: C 66,65 H 5,59 N 12,96
Gef.: C 66,42 H 5,62 N 12,85

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 256 mμ (log ε 4,48)

28. 1-Methylhydrazono-3-acetyl-2-indanon-bis-phenylhydrazon (65)



720 mg (0,003 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-indanon-methylhydrazon (63) werden mit 3,3 g (0,03 Mol) Phenylhydrazin in 10 ml Methanol 30 Min. bei 60-65°C gehalten. Der beim Erkalten gebildete Niederschlag wird aus Methanol umkristallisiert.
Gelbliches, feinkristallines Pulver, Schmp. 159°C (Zers.)
Ausbeute: 900 mg Rohprodukt (75% d. Th.)

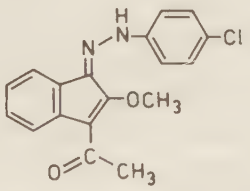
Analyse: $C_{24}H_{24}N_6$ (396,5)

2,934 mg Substanz: 7,794 mg CO_2, 1,634 mg H_2O
3,675 mg Substanz: 0,702 ml N_2 (744,0 Torr, 26,8°C)

Ber.: C 72,70 H 6,10 N 21,20
Gef.: C 72,49 H 6,23 N 21,29

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,9 (s, -NH-), 6,7-7,8 (m, 17 Protonen), 4,93 (s, -CH-), 3,32 (s, $-NHCH_3$), 1,40 (s, $=C-CH_3$).

29. 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-p-chlorphenylhydrazon (68)



Zu einer Lösung von 1,35 g (0,006 Mol) p-Chlorbenzoldiazonium-fluoroborat in 145 ml Methanol, das 6 ml Wasser enthält, gibt man eine eisgekühlte Lösung von 1,13 g (0,006 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) in 25 ml Dimethoxyäthan. Man rührt 20 Min. bei 0°C, gießt in 450 ml Wasser und extrahiert mit Äther. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über $CaSO_4$ getrocknet, im Vakuum eingeengt und der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.
Rote Kristalle, Schmp. 177°C.
Ausbeute: 1,55 g Rohprodukt (80% d.Th.).

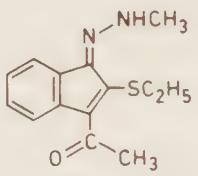
Analyse: $C_{18}H_{15}N_2O_2Cl$ (326,8)

3,652 mg Substanz: 8,822 mg CO_2, 1,532 mg H_2O
4,399 mg Substanz: 0,355 ml N_2 (733,0 Torr, 29,1°C)
Ber.: C 66,16 H 4,63 N 8,57
Gef.: C 65,92 H 4,69 N 8,80

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} 404 mμ ($\log\varepsilon$ 4,45), 247 (4,53),

Charakteristische IR-Daten (KBr): 3,06 μ (ϑ_{NH}); 6,11; 6,42; 7,19; 12,18.
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 10,75 (s, -NH-), 7,0-8,3 (m, 8 Ringprotonen), 4,38 (s, $-OCH_3$), 2,47 (s, $-COCH_3$).

50. 2-Äthylmercapto-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (69)



3,25 g (0,015 Mol) 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (35) werden in 30 ml Dioxan suspendiert und mit 35 ml ätherischer Diazomethanlösung (ca. 0,95 g = 0,022 Mol) versetzt. Man rührt, bis sich alles gelöst hat, und läßt drei Tage stehen. Man dampft im Vakuum ein und wäscht den kristallinen Rückstand mit wenig Äthanol.
Dunkelrote Nadeln, Schmp. 93°C (aus Cyclohexan).
Ausbeute: 2,2 g Rohprodukt, Schmp. 92°C (58% d.Th.).

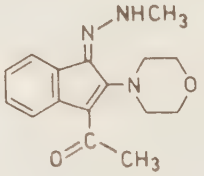
Analyse: $C_{14}H_{16}N_2OS$ (260,4)

4,078 mg Substanz: 9,626 mg CO_2, 2,284 mg H_2O
3,001 mg Substanz: 0,299 ml N_2 (716,0 Torr, 27,4°C)
11,89 mg Substanz: 4,50 ml 0,02n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.:	C 64,58	H 6,19	N 10,76	S 12,32
Gef.:	C 64,42	H 6,27	N 10,67	S 12,14

UV-Spektrum (Cyclohexan): Schulter ca. 410 mμ (log ε 3,92), λ_{max} 366 (4,17), 306 (4,08), 248 (4,36).

51. 2-Morpholino-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (70)



Analog 69 werden 2,4 g (0,01 Mol) 2-Morpholino-3-

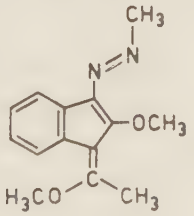
acetyl-inden (62c) mit 43 ml ätherischer Diazomethanlösung (ca. 0,65 g = 0,015 Mol) umgesetzt. Das nach dem Eindampfen erhaltene kristalline Produkt wird mit wenig Äther gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert.
Dunkelrote Nadeln, Schmp. 132,5°C.
Ausbeute: 1,55 g Rohprodukt, Schmp. 126-128°C (58% d.Th.).

Analyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2$ (285,3)

7,745 mg Substanz: 19,136 mg CO_2, 4,697 mg H_2O
4,548 mg Substanz: 0,611 ml N_2 (735,5 Torr, 26,7°C)
Ber.: C 67,34 H 6,71 N 14,73
Gef.: C 67,43 H 6,79 N 14,81

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 481 mμ (log ε 3,23), 350 (4,10), 311 (4,24), 249 (4,28).

2-Methoxy-3-methylazo-1-(1-methoxyäthyliden)-inden (73)



Zu einer Suspension von 2,4 g (0,016 Mol) Trimethyloxonium-fluoroborat in 25 ml Methylenchlorid gibt man 3,45 g (0,015 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-methylhydrazon (63) in 30 ml Methylenchlorid und rührt 3 Std. bei Raumtemperatur. Unter Eiskühlung werden 2,15 g (0,016 Mol) Äthyl-diisopropylamin in 10 ml Methylenchlorid zugetropft, wobei das gebildete Salz in Lösung geht. Nach Zugabe von 150 ml Äther wird vom Niederschlag abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Die aus dem öligen Rückstand sich abscheidenden gelben Kristalle werden abgetrennt und

mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen. Zur Reinigung wird in heißem Aceton gelöst und auf -30°C abgekühlt. Man erhält gelbe Kristallnadeln, Schmp. 135-136°C.
Ausbeute: 1,3 g Rohprodukt, Schmp. 131-133°C (35% d.Th.).

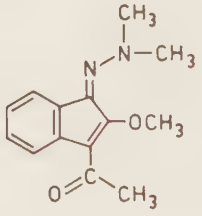
Analyse: $C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,3)

4,627 mg Substanz: 11,683 mg CO_2, 2,789 mg H_2O
4,482 mg Substanz: 0,463 ml N_2 (726,5 Torr, 27,7°C)
Ber.: C 68,83 H 6,60 N 11,47
Gef.: C 68,90 H 6,75 N 11,21

UV-Spektrum (Cyclohexan): Schulter ca. 383 mμ (log ε 3,62), λ_{max} 327 (4,33), 297 (4,23), 269 (4,28), 252 (4,42).

NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,12 (m, H-4), 7,91 (m, H-7), 7,0-7,3 (H-5 und H-6), 4,39 (s, =N-C$\underline{H}_3$), 3,88 und 3,81 (s, 2 -OC$\underline{H}_3$), 2,45 (s, -C$\underline{H}_3$).

33. 2-Methoxy-3-acetyl-indenon-dimethylhydrazon (72)



Weg a) Das nach dem Abtrennen von 73 erhaltene rote Öl wird in 40 ml Äther gelöst und mehrmals mit 5-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Durch Ansäuern der alkalischen, wäßrigen Phase werden 450 mg (13%) Ausgangsstoff 63 zurückgewonnen. Die über $CaSO_4$ getrocknete ätherische Phase wird im Vakuum eingedampft. Zur Reinigung des zurückbleibenden Öls gibt man dieses auf eine Kieselgelsäule (20 cm lang, 3 cm Ø, Kieselgel "Merck" 0,05 - 0,20 mm für Säulenchromatographie) und eluiert die rote Komponente

mit Benzol, Petroläther, Essigester (10:10:1,5). Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert beim Reiben mit einem Spatel.
Dunkelrote Rhomben, Schmp. 70°C (n-Hexan).
Ausbeute: 1,25 g Rohprodukt, Schmp. 69°C (34% d.Th.).

Analyse: $C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244,3)

5,395 mg Substanz: 13,586 mg CO_2, 3,178 mg H_2O
4,639 mg Substanz: 0,470 ml N_2 (740,0 Torr, 26,9°C)
Ber.: C 68,83 H 6,60 N 11,47
Gef.: C 68,72 H 6,59 N 11,23

UV-Spektrum (Cyclohexan): λ_{max} 406 mμ (log ε 3,88), 267 (4,27), 243 (4,41).
(Äthanol): 410 (4,04), Schulter 275 (4,17), 249 (4,39).
Charakteristische IR-Daten (KBr): 6,11 μ; 6,46; 7,19; 9,65; 9,80.
NMR-Spektrum ($CDCl_3$): 8,15 (m, H-4), 7,0-7,5 (m, H-5 bis H-7), 4,25 (s, $-OCH_3$), 3,12 (s, $-N(CH_3)_2$), 2,52 (s, $-COCH_3$).

Weg b) Ein 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter, Gaseinleitungsrohr, $CaCl_2$-Rohr und Magnetrührer wird mehrmals evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wird zwei Stunden mit Analysenstickstoff gespült. Durch den Tropftrichter gibt man eine Suspension von 480 mg (0,02 Mol) von Paraffin freigewaschenes Natriumhydrid in 30 ml Dimethoxyäthan. Man kühlt auf -50°C ab, fügt unter Rühren eine Lösung von 3,75 g (0,02 Mol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (27a) in 90 ml Dimethoxyäthan im Verlauf von 10 Min. zu und anschließend 4,6 g (0,02 Mol) Trimethylnitrosimmoniummethylsulfat. Innerhalb von 20 Min. läßt man die Temperatur auf -20°C ansteigen, wobei Reaktion eintritt. Man rührt 40 Min. bei -20°C und weitere 10 Min. ohne Kühlung. Nach Zugabe von 100 ml Äther wird das dunkelbraune Gemisch filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeengt und der feste Rückstand mit 50 ml Äther extrahiert, wobei der größte Teil ungelöst bleibt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird

der ölige Rückstand an Kieselgel "Merck" chromatographisch gereinigt. Mit Benzol-Essigester (8:1) eluiert man ein rotes Öl. Dieses wird noch einmal auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Petroläther, Benzol, Essigester (8:4:1) eluiert. Das Eluat wird im Vakuum eingeengt. Man erhält ein rotes Öl, das auf Zugabe von etwas Äther beim Reiben mit einem Spatel kristallisiert.
Dunkelrote Rhomben, Schmp. 70°C (aus n-Hexan).
Ausbeute: 290 mg Rohprodukt, Schmp. 69°C (6% d.Th.).

Die isolierte Substanz gibt mit dem zuvor beschriebenen Produkt keine Schmelzpunktsdepression und zeigt die gleiche IR-Absorption.

Lebenslauf

Als Sohn des Arztes Dr. Werner Uhde und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Gatzen, wurde ich am 16. Juni 1941 in Braunschweig geboren. Nach vierjährigem Besuch der Grundschule in Liebenburg/Harz trat ich Ostern 1952 in das Gymnasium in Salzgitter-Bad ein, wo ich am 23.2.1961 die Reifeprüfung ablegte.

Meine zweijährige Praktikantenzeit in der Heilkräuter-Apotheke in Salzgitter-Bad begann ich am 1.4.1961. Die pharmazeutische Vorprüfung bestand ich am 8.3.1963 in Braunschweig. Im Sommersemester 1963 begann ich das Studium der Pharmazie an der Philipps-Universität in Marburg. Hier legte ich am 24.3.1966 die pharmazeutische Staatsprüfung ab.

Vom 1.5. bis 30.9.1966 war ich als Kandidat in einer Apotheke in Frankfurt/Main tätig. Anschließend nahm ich im Wintersemester 1966/67 an dem Fortgeschrittenenpraktikum am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg teil. Seit März 1967 arbeite ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Hartke an der vorliegenden Dissertation. Im Mai 1969 wurde ich am hiesigen Institut Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Am 8. Dezember 1967 heiratete ich die Apothekerin Sibylle Schirmer aus Lengede.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren Böhme, Drawert, Dimroth, Eiden, Hartke, Kating, Kirmse, Kuhn, List, Mahr, Musso, Neidlein, Schmid, Schmitz, Severin, Stachel, v.Stosch und Walcher.